

02.9.18

10/057,113  
発送番号 302763

発送日 平成14年 9月17日 1/3

## 拒絶理由通知書

特許出願の番号 平成11年 特許願 第517640号  
起案日 平成14年 9月 4日  
特許庁審査官 天野 斉 9151 4X00  
特許出願人代理人 宮田 金雄 (外 2名) 様  
適用条文 第29条第2項、第29条の2

この出願は、次の理由によって拒絶をすべきものである。これについて意見があれば、この通知書の発送の日から60日以内に意見書を提出して下さい。

### 理 由

(1)この出願の下記の請求項に係る発明は、その出願前日本国内又は外国において頒布された下記の刊行物に記載された発明に基いて、その出願前にその発明の属する技術の分野における通常の知識を有する者が容易に発明をすることができたものであるから、特許法第29条第2項の規定により特許を受けることができない。

記 (引用文献等については引用文献等一覧参照)

・請求項1～13

・引用文献1, 2

(備考)

引用文献1には、両電極間にあって、有機基体から成り、その少なくとも一方の面に本質的に分散媒中に分散している結合剤と無機物質とから成る混合物が付着している有機バリアーを有する電池が記載されている（特許請求の範囲第12～29項参照）。

そして、アノードがイオン伝導性重合体接着剤によって本体の一表面に接着固定され、カソードが電子伝導性重合体接着剤によって本体の反対側の面に接着固定された電池は引用文献2（特許請求の範囲参照）に記載されているように本願出願前から公知であるから、両文献の記載から、セバレータに正極及び負極を接合する接着性樹脂層とを有する電池体を備え、該樹脂層がフィラーを含む本願発明のような電池を構成する程度のことは、当業者が容易に成し得たことと認められる。

(2)この出願の下記の請求項に係る発明は、その出願の日前の特許出願であって、その出願後に出願公告（特許掲載公報の発行）又は出願公開がされた下記の特

許出願の願書に最初に添付された明細書又は図面に記載された発明と同一であり、しかも、この出願の発明者がその出願前の特許出願に係る上記の発明をした者と同一ではなく、またこの出願の時に於いて、その出願人が上記特許出願の出願人と同一でもないのに、特許法第29条の2の規定により、特許を受けることができない。

記 (引用文献等については引用文献等一覧参照)

- ・請求項1～13
- ・引用文献3の出願  
(備考)

引用文献3の出願の出願当初の明細書又は図面には、多孔性セパレータが少なくとも1層の絶縁性物質粒子集合体層からなり、該少なくとも1層の絶縁性物質粒子集合体層が3次元網目空隙構造を有しており、それにより、該多孔性セパレータにイオンが通過可能な孔が形成されてなる電池が記載されており、当該多孔性セパレータの形成方法として、絶縁性物質粒子と該粒子のためのバインダーとの混合物を分散媒に分散せしめた分散媒を正極活物質層及び負極活物質層よりなる群から選ばれる少なくとも1つの活物質層の表面に塗布し、分散媒を蒸発させることにより除去して形成することが記載されている(特に、請求項1、14、第11頁第22行～第13頁第24行参照)。

そして、上記出願の明細書に記載されている発明においても、多孔性セパレータ形成方法からのして、本願発明と同様の電池が形成されているものと認められる。

引用文献等一覧

1. 特開昭51-011138号公報
2. 特公昭49-012931号公報
3. 特願平09-510124号(国際公開第97/08763号パンフレット)

添付

先行技術文献調査結果の記録

- ・調査した分野   IPC第7版   H01M10/40  
                                                           H01M 6/06-18  
                                                           H01M10/30  
                                                           H01M 2/16  
                                                           H01M 2/18

- ・先行技術文献   特開昭53-140537号公報  
                                                           特開平10-214640号公報

特開昭62-008471号公報  
特開昭55-041689号公報  
特開平09-293518号公報  
特開平06-168737号公報

この先行技術文献調査結果の記録は、拒絶理由を構成するものではない。

-----  
この拒絶理由通知の内容に関するお問い合わせ、または面接のご希望がございましたら下記までご連絡下さい。

特許審査第三部金属電気化学 審査官 天野 斉  
(電気化学) TEL. 03(3581)1101 内線3475  
FAX. 03(3501)0673

昭49-12931

# 特 許 公 報

⑨ 公告 昭和49年(1974)3月28日

発明の数 1

(全12頁)

1

2

## ⑩ 電池

⑪ 特 願 昭45-14719

⑫ 出 願 昭45(1970)2月20日

優先権主張 ⑬ 1969年2月20日 ⑭ アメリカ 5  
カ国 ⑮ 800854

⑯ 発 明 者 カール・アルバート・グルールク  
アメリカ合衆国オハイオ州ベア・  
ビーチ・ストリート408

同 トマス・アーサー・レイリー 10  
アメリカ合衆国オハイオ州ベイ・  
ビレッジ・オスボーン・ロード  
26907

⑰ 出 願 人 ユニオン・カーバイド・コーポレ  
ーション 15  
アメリカ合衆国ニューヨーク州ニ  
ューヨーク・パーク・アベニュー  
270

⑱ 代 理 人 弁理士 猪股清 外2名

## 図面の簡単な説明

図面第1図は本発明による薄いセル構造の非常  
に拡大した垂直断面図、第2図は第1図と同様な  
セル構造の非常に拡大した垂直断面図で、この場  
合セル接着材はまたセルの電解液として付加的に 25  
作用し、第3図は薄いフィルムのセルの積重ねパ  
ツテリの拡大垂直断面図であり、この場合接着剤  
はセル構成成分ならびに積重ねにおける各個セルを  
接合するのに用いられる。

## 発明の詳細な説明

本発明は改良したバッテリー構造に関し、更に詳  
細には各構成成分間に良好な物理的および電気的接  
触が、適当な接着材料の使用によつて維持される  
ようなバッテリーに関する。

トランジスタ、集積回路およびその他のソリッ 35  
ド・ステート装置によつて可能となつた拡大した  
電子装置に適合するため高出力、低い内部抵抗お

よび小容積のバッテリーに対する間断ない要求が  
ある。合理的な作動電圧において高い電流を得る  
ためには、バッテリーの内部抵抗は非常に低く保  
つことが必要である。現在市販の凡ての型式の  
乾電池は低い内部電気抵抗を得るため全部または  
一部種々のセル乃至電池(cell)構成成分間に確  
実な接触圧を維持させるものである。

直列に積重ねた(stack)平形セルより構成さ  
れた高電圧電池においては、この圧力は通常個々  
のセルを互に縛り合せて紙または布テープによつ  
て積み重ねを形成し、紐で包むかまたは完成した  
セル組立体を金属罐中に成型するものである。慣  
例の円形モルの場合には、カソードコレクターと  
して作用する炭素棒は良好な接触を保つためボビ  
ン内に押圧嵌合される。アルカリ方式によるセル、  
例えば酸化水銀-亜鉛、酸化銀-亜鉛および二酸  
化マンガン-亜鉛のセルは低い内部抵抗値を得る  
ため極めて高い圧力で型造されたカソードを用い  
る。

これらの処理方法はいずれも満足ではなく、そ  
れは或る電池の構成成分、例えばカソード混合物が、  
加えられた力と平衡するまで維持された圧力の下  
で流れようとし、そのため不定な、信頼出来ない、  
または高い抵抗を有する電気接触を生ずるからで  
ある。バッテリー製造において従来遭遇した困難  
に打勝つためには、バッテリー構成材料、寸法、お  
よび形状の選択を厳しく限定することが必要であ  
つた。更に、力を加える補助装置の必要が結び付  
け材料のため余分な容積を必要とするので小型化  
の目的を妨害する。

バッテリーからサービスが除かれたときの反応  
剤容積の変化もまた内部に生ずる接触を大きく変  
化する。例えばアルカリ二酸化マンガン電池の場  
合においては、カソード混合物ケーキは放電の間  
容積が増加して放電中セル中で接触抵抗を低く維  
持し過剰の膨張を防ぐためにその混合物ケーキ中  
によいバインダーが必要とされる。

3

セル要素間に良好な電氣的接觸を維持することに関連した問題は特に大きな面積を有する薄い平らなセル構造物において顕著であり、そこでは外部支持外がセル自体の厚さの数倍もあるのかかる部材を實際上用いることができない。加えてかかる平らなセルは非常に大きな表面積を有しているのでセルの周囲に沿つてセルを一体に保持するために用いられる通常の装置は平らなセルの中心でセル要素間に良好な電氣的接觸を保つのに十分ではないのである。

従来特定のセル成分を例えばカソードとカソードコレクターの間、コレクターと外部包囲体との間、積重ね状のセル間で組立てるのに接着剤を用いることが提案された。従来の文献にあげられた接着剤はセルのごく限られた部分に用いるのみに適当であり全セル構造体を一体のユニットとして維持するのに用いることができなかった。例えば従来提案されたどの接着剤もセルアノードの腐食面に恒久的な接着を与えるのに用いるに適當なものではなかつた。これに関連してセルの放電の間アノード金属が消耗し、アノード表面上及び内に物理的空隙が生ずる。接着剤を有効ならしめるためには接着剤によつてアノード表面をつねに適当に湿らせねばならない。かくして従来接着剤は限られた用途にしか用いられなかつたので完全に内部でセルを結合せしめそれによつて外部支持体を不要ならしめるような接着剤の使用は何ら提案されていなかった。

本発明の第1の目的は完全に内部で結合せしめられるセル構造体を提供することである。

本発明の第2の目的は貯蔵及び放電の間セル成分を適当に接着保持するセル構造体を提供することである。

本発明の第3の目的はセル内の各表面間に有効に用いるに必要な程度のイオン及び(又は)電子伝導度をうるように容易に変性することができる接着剤物質を用いて内部で結合せるセル構造体を提供することである。

本発明の第4の目的は接着剤をして付随的にセルの電解質として作用せしめるためにセル要素間にイオン伝導通路を設けるように変性しうる接着剤を提供することである。

本発明の第5の目的はセル成分間に良好な電氣的接觸を保つために外部からの圧縮が必要とされ

4

ないような方法で内部で結合せる電気発生セルを提供することである。かかる構造体は特定のセルの成分間に接着剤を用いるものであり、且所望ならば薄い平らなセルの積重ね体の如き多数のセルのバッテリー構造体のセル間に用いるのである。

これら及び他の目的は、金属アノード、カソードコレクターとカソード減極剤混合物とを有するものにおいて、アノードはカソード減極剤混合物から物理的に分離され但しアノードとカソード減極剤混合物との間にイオン伝導通路を提供する重合体接着剤によつてカソード減極剤混合物の一表面に接着固定されておりカソードコレクターは電子伝導性重合体接着剤によつてカソード減極剤混合物の反対表面に接着固定されている電流発生セルによつて達成される。

本発明の教示において有効な接着剤の代表的例は接着性であり、粘着性であり、伝導性であり、安定である重合体物質である。

ここにおいて用いる「接着性」なる用語は一物質が湿潤してある表面に強くくつつく(cling)する性質を言う。「粘着性」なる用語はある物質にそれ自身に強くくつつきその一体構造を維持する性質を言う。本発明の構造体に有効ならしめるには重合体物質はこれらの性質を両方とも発揮せねばならない。接触する表面と良好な物理的及び電氣的接觸を維持するためには接着性でなくてはならず、使用中に生ずる力の作用下でさえ長い間セルの隣接成分を一緒に保つためには粘着性でなくてはならない。

加えて重合体物質は伝導性でなくてはならない。この伝導性は接着剤を用いる特定な機能に従つてイオン伝導性又は電子伝導性又は両者である。例えばまず構成分を一緒に保つために単一電極の成分例えばカソードとカソードコレクター間に用いるときには接着剤は電子伝導性であらねばならず、イオン伝導性でありうる。積重ね状のセル間に接着剤を用いるときも同様である。しかし接着剤がセルの電解質として作用しアノードとカソードを隔離するときはそれはただイオン伝導性であらねばならない。接着剤自体は伝導性であるか又は接着剤層に伝導性通路を設けるためには以下に詳述の如く変えうるものではなくてはならない。

更にはその接着剤はセルの構造体の物質ともまたセル反応の副生成物とも安定であることが要求

5

される。この安定性はセルの貯蔵寿命中及び放電中必要である。

本発明を以下面図を参照しつつ更に詳しく説明することとする。

第1図にはアノード12、カソード14、カソードコレクター16を有する内部結合された単位セル10が示されている。アノードとカソードの間には電解質18の層とセパレーター20がある。セル内部各界面には接着剤22a, 22b, 22cがありセルの隣接する層を以下詳細に述べる如き物理的、電気的接触保持する役をなす。

セル10はアノード12例えば薄い亜鉛板を有し、これに固形電解質が接着剤22aによつて結合されている。セパレーター20例えば薄いシート状の聖書用紙が電解質18の反対側に接着固定されている。接着剤22bはセパレーター20によつて吸収されセパレーターの両側に接着剤として有効である。従つてそれはセパレーター20を電解質18に固定したカソード14をセパレーターに保持する役をなす。第1図に示すセルのカソードは例えば本明細書に記述される型の適当な永久的結合剤によつて一緒に保持された炭素粒子と二酸化マンガンを含むルクランシエ型の減極剤混合物ケーキでつくられる。

この単位セル構造体は例えば炭素粉末で含浸して伝導性とした樹脂製の薄いシートの如き可撓性伝導性物質のカソードコレクター16によつて完成され、これは接着剤22cによつてカソード14に固定される。

第2図はセル10の一変形たる単位セル24を示し、これは亜鉛カソード26、カソード混合物ケーキ28カソードコレクター30を有し各々は接着剤32a, 32bによつて物理的電気的接触せしめて保持される。しかし第2図に示す例では接着剤32aはイオン伝導性接着剤であり付随的にセル24の電解質として働く。また例えば聖書用紙のセパレーター34はアノード26とカソード28との間を物理的に隔離するために用いられる。接着剤32bは電子伝導性になるように変性された接着剤32aと同じ接着剤か又は別の接着剤でもよくイオン伝導性はカソード28とカソードコレクター30との間には必要ないからである。

第3図は3つの単位セル24(拡大スケールだが第2図のスケールよりも小さい)が内部で結合

6

されたバッテリー状につくられた状態を示す。セル24の各種成分は第3図の減少スケールでは示されていない。この単位セル24は直列につくられ電子伝導性の接着剤層36a, 36bによつて物理的、電気的に接触して保持される。1つの単位セルの最外側部材は通常薄い支持されないカソードコレクターなのでバッテリー状積重ね体ではこの部材をコレクター板で補強してバッテリーの端部に物理的強度を加えバッテリーにもつと容易に電気的に接触せしめる。これらの目的を容易に達成せしめる方法は金属コレクター板38を電子伝導性接着剤36cによつてカソードコレクター30に固定せしめることである。この用途に適当なコレクター板は真鍮又は鋳でつくられる。

所望ならば第1、第2図の単位セルと第3図のバッテリー積重ね体は乾燥を防ぐために図示せぬ軽量液体不浸透性外側包み紙で包むことができる。

図面に示される接着剤はいくつかの異なる方法で形成される。例えば接着剤が液体ならば必要な部所に塗付されるかシルクスクリーン塗付され、小型のセルでは組立て時に滴状に加えることができる。接着剤が固体例えば二重面テープ又は熱可塑性、熱硬化性樹脂シートであるときはその接着剤層は適当な大きさに切つて機械的に位置せしめる。その後適当な固定工程が例えば圧力及び(又は)熱を用いて行なわれる。

上述のところから当業者に明らかなように、本発明のセル構造は種々のアノード、カソード、減極剤、セパレーター及びこれまで用いられた他のセル構造体物質とともに用いるのに適当である。セルを共に保持し好ましくはセルの電解質としても働くのが接着剤の役目である。ここに明らかにされたバッテリー構造体における接着剤の使用はバッテリー構造体の特殊な物質によつて限定されない。勿論、接着剤は接着するセルの部材と融和性であることが必要である。

一般に、イオン伝導性か又は電子伝導性か又は適当な伝導性物質を用いてイオン伝導性又は電子伝導性となしうる重合体物質は本発明の教示によつて用いられる。ここに用いる「イオン伝導性」又はこれに類似する語は接着剤が1つの電極から他の電極へイオンを流れさせることを言う。多くの場合イオンの流れはアノードからカソードへ正の金属イオンである。他の場合例えば普通のニ

7

ツケルカドミウム系の場合は電荷を電解質に移動せしめる金属イオンよりもむしろ水素及びヒドロキシルイオンである。本発明の教示はこれらの型のイオン伝導性の各々同様に用いられる。接着剤がセルの電解質として作用せず液状電解質に加えて存在するような場合は接着剤は事実上液状電解質に不溶性たることが必要である。

適当な接着剤物質は、ロウ、澱粉、メチルセルローズ、カルボキシメチルセルローズ、ヒドロキシエチルセルローズ、ローカストビーンガム、アラビアゴム、カラヤガム、トラカントガムの如き天然及び合成縮合重合体からつくられる。これらの重合体は例えばホルムアルデヒドとクロスリンク反応せしめて少くとも一部不溶化せしめて接着剤によつて接着剤吸収を調整することが好ましい。

接着剤をつくるには特にビニル重合体が有効である。これらはカソードに用いられるような酸化剤や強力な電解質の存在下にも安定たらしめることができ一般に十分に電解質に浸透性たらしめるからである。これらの重合体は特に接着性電解質をつくるに好適である。これらはそれら自身によつてイオン伝導性であり又は伝導性を増すために加えられた塩を含む液状電解質と組合わせて用いるからである。例えば塩化アンモニウムと塩化亜鉛の水溶液からなる普通のルクランシエ電解質を重合体組成物に分散せしめる。

本発明にて好んで用いられるビニル重合体にはポリアクリルアミド、ポリアクリル酸、ポリビニルピリジン、ポリビニルメタルエーテル、メチルメタクリレートと関連のアクリレート、及びポリビニルピロリドンが含まれる。ポリホスフエート、エポキシ-アミン樹脂、メラミン、ホルムアルデヒド樹脂、フェノールホルムアルデヒド樹脂もまたこの用途に適當である。

ビニル物質は重合及び（又は）重合体のクロスリンクングによつてゲル構造体とすることにより所望な厚さと適当な粘度につくることができるのでこの物質は好ましい接着剤である。このクロスリンクングはセルを組立てた後行なうのが便利であり、生成したゲル構造により優れた堅固性がえられ、引張力の加用により接合する表面から押しやる傾向を減少せしめる。

ポリエチレン又はそのフッ素化同族体の如き熱

8

溶融性物質が上述のビニル物質の代りに用いうる結合剤系のベースとして働くことができる。

セル系の電解質として重合体接着剤を用いることが望ましいときには、必要な電気化学的特性を有する重合体をつくるのが必要である。この例では、重合体バックボーンの周囲にイオン伝導性のサヤをつくるために重合体のチエンに沿つてラジカルを正規に付着せしめた重合体バックボーンを有する重合体が好ましい。例をあげれば、ポリアクリル酸、尿素及びアセトアミドの反応生成物、ポリアクリルアミド、尿素及びアセトアミドの反応生成物が好ましい接着剤である。

クロスリンクングされた重合体の中ではポリアクリルアミドが適當であり、エチレンジアミン、ジアルリルメラミン、又はトリアルリルシアメートの如き物質によつてクロスリンクせしめる。一般に  $-N=N-$ 、第三アミン又はエーテル結合を有するクロスリンク反応生成物が本発明で用いるに適當である。

化学反応によつて伝導性ならしめうるこれらの樹脂に加えて、伝導性液体で樹脂を飽和することによつて伝導性ならしめうる他の有効な樹脂も用いられる。例えばポリアクリルアミドは塩化亜鉛と塩化アンモニウムの水溶液で飽和せしめるか、又はそれ自身非伝導性の重合体接着剤を種々のセル構成成分と共に固定せしめて、伝導性物質で充填せしめて接着剤層を経てイオン伝導通路を供給せしめる空隙を接着剤層に形成せしめるようにする。

ここに用いたように「イオン伝導通路を提供する」乃至これに類似の語はこれらのメカニズムの両方を包含することは理解されねばならない。

上述のように、本発明による接着剤はバッテリーの界面に用いるために変性することができる。しかし最も良く働かせるためにはセルのすべての界面に重合体接着剤を用いるべきことが見出された。例えば亜鉛/ポリ電解質/二酸化マンガ-炭素系では、カソードコレクターを減極剤に、減極剤をセパレーターに、セパレーターをアノード金属に結合せしめるために重合体接着剤が用いられる。接着剤はまた減極剤の結合剤としても用いられる。当業者には明らかなように、減極剤の結合剤として接着剤を用いるときは、接着剤物質はそれ自体伝導性である必要はない。減極剤層の伝導性物質のごく近くは非伝導性結合剤の存在下で

さえも伝導性だからである。これに関連して、ただ接着によつて結合せしめるの外に、結合剤と減極剤との間のキレート反応も用いられる。例えば減極剤の重量当り10 PPM又はそれ以上の濃度のアセトニルアセトンはキレート反応によつて二酸化マンガンと結合して湿つたカソード混合物においてさえ非常に強い結合を生成する。

アノードとカソードコレクターが、粉末物質でつくられるときは、これら各部材は重合体接着剤を用いて適宜結合せしめることもできる。

上述の亜鉛-二酸化マンガン系では、重合体接着剤を用いて最良の電気抵抗と物理的強度を得るためにある基準が設けられた。最良の結果をうるためには接着剤フィルムは0.0015オーム/cm<sup>2</sup> (0.01オーム/inch<sup>2</sup>)以下の電気抵抗と最低84 kg/cm<sup>2</sup> (1200ポンド/inch<sup>2</sup>)の破断強度をもたねばならない。この接着剤はまたこのセルの活性物質と化学的に融和性でなくてはならない。例えばセルの寿命の間二酸化マンガン減極剤のポテンシャルを事実上低下せしめてはならない。

上述のルクランシエ系に加えて本発明のバッテリー構造体は他の周知のバッテリー系に用いるに適當である。かかる他の系では例えば銀、マグネシウム、カドミウム、銅、鉛、マンガン、アルミニウムの如きアノード物質が適當なカソード物質とともに用いられる。

上述のポリ電解質に加えてかかる系に通常用いられる電解質がここに開示された接着剤とともに用いられる。含まれる物質の融和性如何によつて適當な水性電解質は不働態化のための適當なゲル化剤、塩化アンモニウム、水酸化カリウム、水酸

化ナトリウム、硫酸、塩酸、スルファミン酸、スルファミン酸塩等の水溶液である。硫化ヨード化銀(Ag<sub>2</sub>SI)のような固形電解質もまた適当に用いられる。

5 これらの系では普通のイオン透過性セパレーターが用いられる。

ルクランシエ系の二酸化マンガン-炭素カソードの外に、他の有効なカソード物質としては、酸化銀、酸化第一銅、酸化第二銅、酸化ニッケル、  
10 酸化第二水銀、酸化セリウム、酸化鉛などの無機酸化物；塩化銀、臭化銀、塩化第二銅などのような無機ハロゲン化物；過塩素酸リチウムのような無機過塩素化物；ポリハライド；p-ベンゾキノンのようなキノイド構造を有する有機酸化性化合物；m-ジニトロベンゼンのようなニトロ基、  
15 m-ニトロベンゼンのようなニトロ基；アゾジカルバミドのようなアゾ基を有する有機酸化性化合物；i-ブチルパーオキシアセテートのような有機過酸化物；ペリレン-イオジン及びフェノチアジン-イオジン錯塩のような電荷移動錯塩があげられる。

好ましいカソードコレクターとしてはクラフオイル(Grafoil)と伝導性粒子例えば炭素粒子で含浸せしめて電子伝導性となしうる種々の樹脂  
25 質物質があげられる。グラフオイルは一緒に圧縮された膨張黒鉛粒子の可撓性黒鉛物質の商標名であり、米国ニューヨーク市ユニオンカーバイド社で製造されている。

セル構造体のいくつかの特定物質を完全な単位  
30 セルに組合わせる方法を以下の表に例示する。



11

12

表 I  
典型的な内部接着セル構造

アノード	電 解 液	セパレーター	カソード減極剤 <sup>(1)</sup>	接 着 剤 <sup>(1)</sup>	カソード・コレクタ
亜鉛	水+ポリアクリルアミド、尿素およびアセトアミドの反応生成物	テイツシュ・ペーパー	二酸化マンガン	ポリアクリルアミド、尿素およびアセトアミドの反応生成物	グラフオイル
亜鉛	ヒドロキシエチル・セルローズ+塩化マグネシウムおよび塩化アンモニウムの水溶液	テイツシュ・ペーパー	二酸化マンガン	ヒドロキシエチルセルローズ	グラフオイル
マンガン	ポリアクリルアミド、尿素およびアセトアミドの反応生成物	テイツシュ・ペーパー	二酸化マンガン	ポリアクリルアミド、尿素およびアセトアミドの反応生成物	グラフオイル
亜鉛	ポリ塩化ビニル+塩化マンガンおよび塩化アンモニウムの水溶液	テイツシュ・ペーパー	二酸化マンガン	ポリ塩化ビニル	グラフオイル
亜鉛	ヒドロキシエチル・セルローズ+水酸化カリウムの水溶液	α-セルローズ	二酸化マンガン	ヒドロキシル・セルローズ	グラフオイル
亜鉛	水酸化カリウムの水溶液+ポリアクリルアミド、尿素およびアセトアミドの反応	ナイロン布	二酸化マンガン	ポリアクリルアミド、尿素およびアセトアミドの反応生成物	グラフオイル
マンガン	水+ポリアクリル酸およびクリオキサールの反応生成物	α-セルローズ	二酸化マンガン	ポリアクリル酸およびクリオキサールの反応生成物	黒鉛板

マンガン	水酸化カリウムの水溶液+ポリアクリル酸およびグリオキサールの反応生成物	α-セルロース	二酸化マンガン	ポリアクリル酸およびグリオキサールの反応生成物	黒鉛板
アルミニウム	水酸化カリウムの水溶液+ポリアクリル酸およびグリオキサールの反応生成物	α-セルロース	二酸化マンガン	ポリアクリル酸およびグリオキサールの反応生成物	黒鉛板
アルミニウム	水+ポリアクリル酸およびグリオキサールの反応生成物	α-セルロース	二酸化マンガン	ポリアクリル酸およびグリオキサールの反応生成物	黒鉛板
鉛	ポリ塩化ビニル+フルオロホウ酸の水溶液	α-セルロース	二酸化鉛	塩化ビニル	炭素被覆亜鉛
亜鉛	エポキシ-アミン+フルオロホウ酸の水溶液	α-セルロース	二酸化マンガン	エポキシアミン	炭素被覆亜鉛
亜鉛	メラミン・フォルムアルデヒド+塩化亜鉛および塩化アンモニウムの水溶液	α-セルロース	二酸化マンガン	メラミン・フォルムアルデヒド	炭素被覆亜鉛
亜鉛	ポリビニル・フォルムアルデヒド+塩化亜鉛および塩化アンモニウムの水溶液	α-セルロース	二酸化マンガン	ポリビニル・フォルムアルデヒド	炭素被覆亜鉛
亜鉛	ヒドロキシエチル・セルロース+水酸化カリウムの水溶液	α-セルロース	酸化水素	ヒドロキシエチルセルロース	黒鉛
カドミウム	ヒドロキシエチル・セルロース+水酸化カリウムの水溶液	ポリプロピレン	酸化ニッケル [NiO(OH)]	ヒドロキシエチルセルロース	ニッケル
亜鉛	ポリアクリルアミド、尿素およびアセトギミドの反応生成物	チイツシユ・ペーパー	酸化セリウム	ヒドロキシエチルセルロース	黒鉛

15

16

アノード	電 解 液	セパレーター	カソード <sup>(1)</sup> 減極剤	接 着 剤 <sup>(1)</sup>	カソード・コレクタ
銅	ポリアクリルアミド、尿素およびアセトアミドの反応生成物	$\alpha$ -セルローズ	酸化第二銅	ポリアクリルアミド、尿素およびアセトアミドの反応生成物	黒 鉛

(1)註： 導電性粒状材料、例えば炭素がカソード減極剤および電子的導電度面方のために添加される。

次の例は本発明の単なる例であつて、決してこれを限定するためのものではない。

#### 例 1

厚さ0.02cm(0.008")、直径1.27cm(0.5")の亜鉛板の周縁にビニル接着剤を被覆し、かつビニル管の円周を接着剤に対し熱封止し、かつ亜鉛の表面から上方に延長させてバスケット形状を形成させる。バスケット中にポリアクリルアミド、尿素およびアセトアミドの反応生成物電解液1滴を加える。0.0013cm(0.0005")の厚さを有するティッシュ・ペーパーのセパレータを加え、かつ電解液を更に1滴加える。この組立体を気乾させる。直径1.27cm(0.5")厚さ0.17cm(0.068")のカソード減極剤混合物のケーキを、微粉化した二酸化マンガ、アセチレン・ブラックおよび不溶化したヒドロキシエチル・セルローズ約50:6:1の割合を以て調製する。混合ケーキをバスケットに加え、かつヒドロキシエチル・セルローズ溶液に炭素粒子を加えて生成した導電性接着剤数滴を混合ケーキ表面上に加え20る。炭素-ヒドロキシエチル・セルローズ接着剤を被覆したグラフォイルの薄いシートを加え、全組立体を135℃で加熱硬化した。

得られたセルの電圧は1.68Vであり、かつ電解液層中の水分含有量22~30%において、電極面積2.3mA/cm<sup>2</sup>(15mA/m<sup>2</sup>)に対し1.20Vにおいて平坦な放電曲線を示した。

#### 例 2

亜鉛の薄いシートの一側をビニル樹脂中に分散した炭素粒子の層を被覆する。二酸化マンガ、黒鉛およびビニル結合剤の比約10:9:1なる厚さ0.02cm(0.008")を有するカソード減極剤混合物層を亜鉛の被覆側に添加する。ビニル結合剤はジイソブチル・ケトン、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体およびアクリレートをつま約20:4:1の比で混合したものである。組立体は温度150℃、圧力281kg/cm<sup>2</sup>(4000ポンド/in<sup>2</sup>)で気乾および硬化される。

次の厚さ0.01cm(0.004")のコンデンサ紙のシートであるセパレータを、ジイソブチル・ケトン1:2に薄めた前記結合剤溶液1.55mg/cm<sup>2</sup>(10mg/in<sup>2</sup>)(結合材料の乾燥重量にて)で含浸する。

厚さ0.04cm(0.016")の亜鉛シート材であ

るアノードは脱脂され、かつその一側を上記と同一の結合剤溶液で被覆して0.15mg/cm<sup>2</sup>(1.0mg/in<sup>2</sup>)の薄層(亜鉛面積に基く乾燥樹脂重量)を形成する。次に被覆を気乾する。ビニル処理のセパレータを混合物の頂部に、かつアノードをセパレータの頂部に置く。

全組立体を次に1.05kg/cm<sup>2</sup>(15ポンド/in<sup>2</sup>)の圧力下で65℃まで加熱し、凡べての層を互に封止する。

セルが冷却したとき、ビニルのガasket内に予め貫孔された2つの小さい横孔を通じてセルの内部に液状電解質を導入する。電解液はフルオロホウ酸の重量10%の水溶液である。充填作業完了後、孔は可塑剤含有の高温ロウによつて封止される。

得られたセルは直径7.6cm(3")であり、直列抵抗8オームで放電し、かつ次表に示すような性能を有する。

表 II

時間(分)	電 圧	電 流
0	1.61	0.200
5	1.57	0.128
10	1.52	0.132
15	1.44	0.127
20	1.37	0.120
25	1.31	0.116
30	1.27	0.112
40	1.20	0.110
100	1.00	0.078

#### 例 3

亜鉛アノード、二酸化鉛カソードおよび紙セパレータを用いてセルを組立てた。各構成成分を結合するため変性したエポキシ熱硬化樹脂を使用し、これにより高温状態で貯蔵後も良好な接着性を有するセルを得るようにする。

普通に二重電極と称せられる炭素被覆亜鉛電極はカソード・コレクタとして選択される。この上に薄い導電性接着剤の層が塗布され、これは約

19

50%の黒鉛粒子、30%のエポキシ樹脂（エポキシド等量180～195、平均分子量350～400および25℃における粘度11000～13500センチポイズ）および20%のポリアミン硬化剤（アミン価290～320および酢酸メチル中における25℃の粘度40000～60000センチポイズ）よりなる。

二酸化鉛-黒鉛混合物各50部毎に1部のエポキシ-アミン結合剤を含む等部数の二酸化鉛および黒鉛混合物を接着剤を被覆した炭素表面に拡散し、気乾し、かつ176 kg/cm<sup>2</sup>（2500ポンド/in<sup>2</sup>）で押圧して厚さ0.02 cm（0.008"）のケーキにする。

厚さ0.01 cm（0.004"）のコンデンサ紙セパレータを10重量%のエポキシ-アミン結合剤にて含浸し、気乾する。セパレータを混合物ケーキに加え、かつ亜鉛のアノード層をセパレータに加える。

全組立体を2 kg/cm<sup>2</sup>（25ポンド/in<sup>2</sup>）の圧力下に温度75℃にて15分間保持してエポキシ-アミン接着剤を熱硬化する。試験時に10重量%のフルオロホー酸水溶液を添加する。

得られたセルは電極表面6.45 cm<sup>2</sup>（1 in<sup>2</sup>）を有し、かつ直列8オームの抵抗で試験した場合、次の性能を有する。

表 III

時間(分)	電 圧	電 流
0	2.15	0.160
5	1.80	0.120

30

※

20

10	1.82	0.122
15	1.82	0.122
20	1.75	0.118
25	1.70	0.116
30	1.65	0.111
35	1.61	0.107
40	1.57	0.104
200	1.80	0.105

## 例 4

例3と同様な方法でセルを構成したが、異なるところは結合剤がメラミン・フォルムアルデヒドのメタノール分散体であり、その比はバインダ1部と二酸化鉛-黒鉛4部の混合物であり、かつ硬化は150℃で15分間行われ、メラミン樹脂を硬化した。

## 例 5

例1で述べたものと同様のセルをビニル管の円周を省略して調製した。カソード成型圧および外部接触圧を変化して、十分に接着した場合と結合が不十分な場合の影響を測定した。

25 種々なセルについてインピーダンスの測定を行ない、これを次表に示した。

表 IV

		充分な結合		不十分な結合	
カソード重量(g)		0.03		2.0	
カソード成型圧力 kg/cm <sup>2</sup> (ポンド/in <sup>2</sup> )		35 (500)	352 (5000)	35 (500)	352 (5000)
外部接触 圧 kg/cm <sup>2</sup> (ポンド/in <sup>2</sup> )	0.015 (0.22)	0.30	0.28	1.5	1.7
	1.5 (22)	0.32	0.25	0.62	0.66

21

表IVにおける結合の差はカソード混合物中に高い含水量を含むことによつて得られた。この過剰の水分は接着層の有効性を妨害し、かつ内部抵抗を増大させる。

実験における充分に接着された区域から得られたデータの分析によれば、カソード成型圧を高くするとインピーダンスが僅かに減小することが示されているが、この変化はこの実験を通じて行なわれたインピーダンスの通常の変化から見て重要ではない。しかし実験における不十分な結合区域においては、外部圧力を増大することによつてインピーダンスの2倍の改良が明らかに得られた。

本発明の接着剤はセル内の内部抵抗を著しく減小し、これにより比較的高い電流容量を有するセルを構成することが出来る。さきに述べたように従来技術における薄いセルのバッテリーは非常に低電流のみが可能であり、これはセルにおける高い内部抵抗が第1原因である。

以上の記載から当業者には電池構造における種類の改変を行ない得ることが明らかである。例えば、もし接着層が充分な厚さと結合力を有するならば、アノードとカソード間に充分な物理的分離を維持するので、付加的なセパレータは不要である。また、カソード混合ケーキまたは粉末化電極に対する結合剤として接着剤が用いられるときは、混合ケーキまたは電極表面上の接着剤の量は隣接層と良好な物理的および電気的接触を行なうのに充分であり、かつ付加的の接着層を用いることは無益である。

更に、本発明は平坦薄形セルを引用して詳細に説明したが、内部結合の教示はその他のセル構造、例えば円筒形セルにも適用し得るものである。

本発明の実施態様の主なものを説明すれば次のとおりである。

- 1 重合性接着剤がセルの電解液である特許請求の範囲記載のセル。
- 2 イオン伝導電性の通路がその両面上をイオン伝導電性の接着剤によつて被覆された電解質材料の不連続層を含む、特許請求の範囲記載のセル。
- 3 前記イオン伝導電性通路がイオンの透過可能なセパレータ材料の不連続層を含む、特許請求の範囲記載のセル。
- 4 金属アノードが亜鉛であり、カソードコレク

22

タが電子伝導性の樹脂であり、かつ重合性接着剤が塩化亜鉛および塩化アンモニウムの水溶液を含むポリアクリルアミドである、特許請求の範囲記載のセル。

- 5 前記金属アノードが亜鉛であり、前記カソード・コレクタが電子伝導性の樹脂であり、前記重合性接着剤が塩化亜鉛および塩化アンモニウムの水溶液を含むポリアクリル酸である、特許請求の範囲記載のセル。
- 6 前記金属アノードが亜鉛であり、前記カソード・コレクタが電子伝導性の樹脂であり、前記重合性接着剤が塩化亜鉛の水溶液を含むポリアクリルアミドである、特許請求の範囲記載のセル。
- 7 前記金属アノードが亜鉛であり、前記カソード・コレクタが電子伝導性の樹脂であり、かつ前記重合性接着剤が塩化亜鉛の水溶液を含むポリアクリル酸である、特許請求の範囲記載のセル。
- 8 前記金属アノードが亜鉛であり、前記カソード・コレクタが電子伝導性の樹脂であり、かつ前記重合性接着剤が塩化亜鉛および塩化アンモニウムの水溶液を含むポリアクリルアミド、尿素およびアセトアミドの反応生成物である、特許請求の範囲記載のセル。
- 9 前記金属アノードが亜鉛であり、前記カソード・コレクタが電子伝導性の樹脂であり、かつ前記重合性接着剤が塩化亜鉛および塩化アンモニウムの水溶液を含むポリアクリル酸、尿素およびアセトアミドの反応生成物である、特許請求の範囲記載のセル。
- 10 前記金属アノードが亜鉛であり、前記カソード・コレクタが電子伝導性の樹脂であり、かつ前記重合性接着剤が塩化亜鉛の水溶液を含むポリアクリルアミド、尿素およびアセトアミドの反応生成物である、特許請求の範囲記載のセル。
- 11 前記金属アノードが亜鉛であり、前記カソード・コレクタが電子伝導性の樹脂であり、かつ前記重合性接着剤が塩化亜鉛の水溶液を含むポリアクリル酸、尿素およびアセトアミドの反応生成物である、特許請求の範囲記載のセル。
- 12 前記金属アノードが亜鉛であり、前記カソード・コレクタが電子伝導性の樹脂であり、かつ前記重合性接着剤がポリアクリルアミド、尿素

23

およびアセトアミドの反応生成物である、特許請求の範囲記載のセル。

- 13 前記金属アノードが亜鉛であり、前記カソード・コレクタが電子伝導性の樹脂であり、かつ前記重合性接着剤がポリアクリル酸、尿素およびアセトアミドの反応生成物である、特許請求の範囲記載のセル。
- 14 以上実質的に記載しかつ図面に示したような電流発生用セル。

24

#### ④特許請求の範囲

- 1 金属アノード・カソード減極剤混合物の本体およびカソード・コレクタを有する電流発生用電池において、前記アノードは前記本体より物理的に分離され、かつイオン伝導性重合体接着剤によって前記本体の一表面に接着固定され、前記カソード・コレクタは電子伝導性重合体接着剤によって前記本体の反対側の面に接着固定されることを特徴とする電流発生用電池。

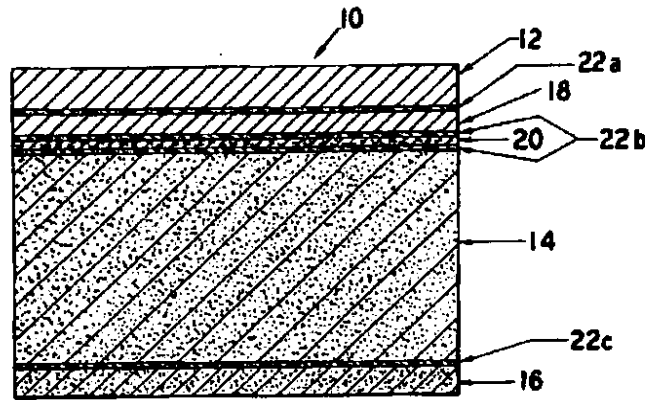


Fig. 1

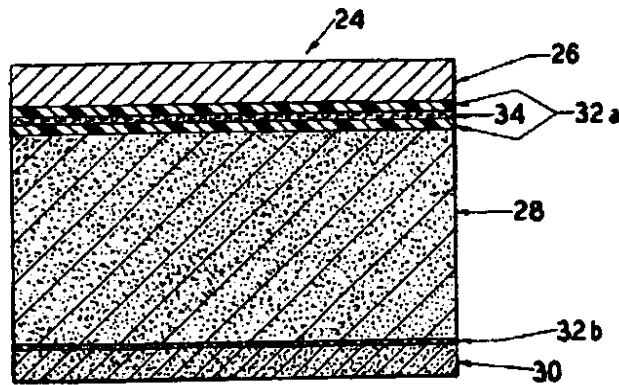


Fig. 2

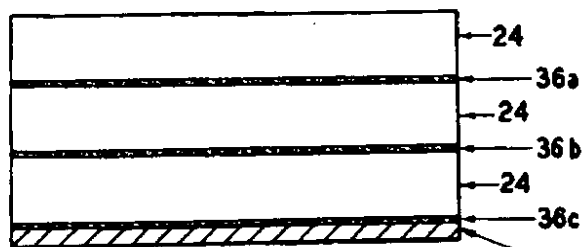


Fig. 3

# 公開特許公報

⑪特開昭 51-11138

⑬公開日 昭51.(1976) 1.29

⑫特願昭 49-81570

⑭出願日 昭49.(1974) 7.16

審査請求 未請求 (全18頁)

庁内整理番号

6256 51  
7452 51

⑮日本分類

57 A8  
57 B1

⑯ Int.Cl<sup>3</sup>

H01M 6/16

特 許 公 報 ( ) 特許法第38条ただし書の規定による特許出願  
49.7.16

特許庁長官 昭和 49.7.16

1. 発明の名称 **電池ペリヤーおよび電池ならびにその製造方法**

特許請求の範囲に記載された発明の要 旨

2. 発明者

住 所 アメリカ合衆国 ウィスコンシン州 マディソン  
マランド ストリート 7473番

氏 名 エル サエフ イダヘド (ほか1名)

3. 特許出願人

住 所 (住所) アメリカ合衆国 ペンシルベニア州 19103  
ライラデルフィア センター プラザ  
5番

氏 名 (名称) イーエスピー インコーポレーテッド

代表者 エイ ジェイ スタイアー ジュニア

国 籍 アメリカ合衆国

4. 代理人 住 所 日本国大阪府大阪市北区 1-1-1 電話 (06) 711-1111  
氏 名 (2977) 弁護士 伊藤 堅太郎 (ほか2名)

49-081593

## 明 細 書

1. 発明の名称 電池ペリヤーおよび電池ならびにその製造方法

### 2. 特許請求の範囲

- (1) 有機電池ペリヤーであつて、有機基体の少くとも一方の面に、本質的に分散媒中に分散した結合剤と無機物質とから成る混合物を付着させて成るペリヤー。
- (2) 特許請求の範囲第(1)項によるペリヤーにおいて、有機基体が本質的にセロファン、酢酸エステル、アセロール、酢酸エステルおよび部分的に加水分解したポリビニルエステルから成る群から選ばれた材料から成るペリヤー。
- (3) 特許請求の範囲第(1)項によるペリヤーにおいて、混合物中の結合剤が水酸化マグネシウム、カルボキシメチルセルロース、グアーガムおよびカーボボーンならびにこれらの混合物から成る群から選ばれるペリヤー。
- (4) 特許請求の範囲第(1)項によるペリヤーにおいて、混合物中の結合剤が水酸化マグネシウムで

あるペリヤー。

- (5) 特許請求の範囲第(1)項によるペリヤーにおいて、混合物中の分散媒が水とアルカリ性電解質とから成る群から選ばれるペリヤー。
- (6) 特許請求の範囲第(1)項によるペリヤーにおいて、混合物中の分散媒が水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウムから成る群から選ばれるペリヤー。
- (7) 特許請求の範囲第(1)項によるペリヤーにおいて、混合物中の無機物質が二酸化チタン、二酸化ジルコニウム、炭酸アルミニウム、塩化アルミニウム、酸化アルミニウム、塩化バリウムおよび塩化クロムから成る群から選ばれるペリヤー。
- (8) 特許請求の範囲第(1)項によるペリヤーにおいて、混合物中の無機物質が二酸化チタンであるペリヤー。
- (9) 特許請求の範囲第(1)項によるペリヤーにおいて、混合物中の結合剤と無機物質との重量比が約7:1〜約40:1であるペリヤー。



44 特許請求の範囲第10項によるペリヤーにおいて、混合物中の結合剤と無機物質との重量比が約15:1～約25:1であるペリヤー。

45 特許請求の範囲第11項による二層有機基体から成る有機ペリヤーにおいて、本質的に分散媒中に分散した結合剤と有機物質とから成る混合物が、上記基体の二層間にサンドイッチされ、かつ基体に着着している有機ペリヤー。

46 a) 正極と、

b) 負極と、

c) 上記両電極と接しているアルカリ性電解液と、

d) 上記両電極間にあつて、有機基体から成り、その少くとも一方の面に本質的に分散媒中に分散している結合剤と無機物質とから成る混合物が付着している有機ペリヤー、とを組み合わせて成る電池。

47 特許請求の範囲第12項による電池において、

d) の有機基体が本質的にセルローズ、セロファン、酢酸エステル、フチロール、硝酸エステル

ニウム、硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム、塩化アルミニウム、塩化バリウムおよび塩化クロムから成る群から選ばれる電池。

48 特許請求の範囲第13項による電池において、

d) の無機物質が二酸化チタンである電池。

49 特許請求の範囲第14項による電池において、

d) の混合物中の無機物質の表面密度が約0.01～約7.00  $\times 10^{-3} \text{ g/cm}^2$  活性電極表面積である電池。

50 特許請求の範囲第15項による電池において、

無機物質の表面密度が約0.01～約1.00  $\times 10^{-3} \text{ g/cm}^2$  である電池。

51 特許請求の範囲第16項による電池において、

混合物中の結合剤と無機物質の重量比が約7:1～約40:1である電池。

52 特許請求の範囲第17項による電池において、

結合剤と無機物質との重量比が約7:1～約40:1である電池。

53 特許請求の範囲第18項による電池において、

結合剤と無機物質との重量比が約15:1～

25:1である電池。

54 特許請求の範囲第19項による電池において、

d) の結合剤が水酸化ナトリウム、カルボキシメチルセルローズ、グアーガムおよびカーボールならびにこれらの混合物から成る群から選ばれる電池。

55 特許請求の範囲第20項による電池において、

d) の結合剤が水酸化ナトリウムである電池。

56 特許請求の範囲第21項による電池において、

d) の分散媒が水およびアルカリ性電解液から成る群から選ばれる電池。

57 特許請求の範囲第22項による電池において、

d) の分散媒が水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウムから成る群から選ばれる電池。

58 特許請求の範囲第23項による電池において、

d) の分散媒がe) のアルカリ性電解液と同じである電池。

59 特許請求の範囲第24項による電池において、

d) の無機物質が二酸化チタン、二酸化ジルコ

ニウム、硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム、塩化アルミニウム、塩化バリウムおよび塩化クロムから成る群から選ばれる電池。

60 特許請求の範囲第25項による電池において、

混合物中の結合剤と無機物質との重量比が約15:1～約25:1である電池。

61 特許請求の範囲第26項による電池において、

有機ペリヤー(4)が二層有機基体から成り、本質的に分散媒中に分散した結合剤と無機物質とから成る混合物が二層基体間にサンドイッチされ、かつ基体に着着している電池。

62 特許請求の範囲第27項による電池において、

有機ペリヤー(4)が単一層有機基体から成り、その一方の面に、本質的に分散媒中に分散した結合剤と無機物質とから成る混合物が付着している電池。

63 特許請求の範囲第28項による電池において、

有機基体の陽極側に混合物を付着させた電池。

64 有機電池ペリヤーの製造方法であつて、分散

媒中に分散した結合剤と無機物質とから成るペースト状混合物を調製し、このペースト状混合物を有機基体の少くとも一方の面に付着させる

ことから成る方法。

60 特許請求の範囲第4項による方法において、分散媒中に分散した結合剤と無機物質とから成るペースト状混合物を調製し、このペースト状混合物を二層有機基体の相対する面に付着させ、この基体の二層間にサンドイッチを形成することから成る方法。

61 特許請求の範囲第4項による方法において、分散媒中に分散した結合剤および無機物質から成るペースト状混合物を調製し、このペースト状混合物を単一層有機バリアーの一方の面に付着させることから成る方法。

62 特許請求の範囲第4項による方法において、分散媒中に分散した結合剤および無機物質から成るペースト状混合物を調製し、単一層有機基体の両方の面に上記のペースト状混合物を付着させることから成る方法。

63 特許請求の範囲第4項による方法において、ペースト状混合物中の結合剤と無機物質との重量比が約7:1〜約40:1である方法。

ペースト状混合物中の無機物質が二酸化チタン、二酸化ジルコニウム、硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム、塩化バリウム、酸化アルミニウムおよび塩化クロムから成る群から選ばれる方法。

64 特許請求の範囲第4項による方法において、ペースト状混合物中の結合剤が水酸化マグネシウムである方法。

65 特許請求の範囲第4項による方法において、ペースト状混合物中の分散媒が水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウムから成る群から選ばれる方法。

66 特許請求の範囲第4項による方法において、ペースト状混合物中の無機物質が二酸化チタンである方法。

67 電池の製造方法であつて、分散媒中に分散した結合剤および無機物質から成るペースト状混合物を調製し、このペースト状混合物を有機基体の少なくとも一方の面に付着させて有機バリアーを形成し、この有機バリアーを電池内の陽極

68 特許請求の範囲第4項による方法において、結合剤と無機物質との重量比が約15:1〜約25:1である方法。

69 特許請求の範囲第4項による方法において、ペースト状混合物中の結合剤と無機物質との重量比が約15:1〜約25:1である方法。

70 特許請求の範囲第4項による方法において、有機基体が本質的にセルロース、セロファン、酢酸エステル、フタロール、酢酸エステルおよび部分的に加水分解したポリビニルエステルから成る群から選ばれる材料から成る方法。

71 特許請求の範囲第(50)項による方法において、ペースト状混合物中の結合剤が水酸化マグネシウム、カルシウム、ナトリウム、リチウム、アルミニウムおよびカルボネートならびにこれらの混合物から成る群から選ばれる方法。

72 特許請求の範囲第4項による方法において、ペースト状混合物中の分散媒が水およびアルカリ性電解液から成る群から選ばれる方法。

73 特許請求の範囲第4項による方法において、

と陰極の間に入れて組み立てることから成る方法。

74 特許請求の範囲第4項による方法において、ペースト状混合物中の無機物質の表面密度が約0.01〜約7.00×10<sup>-3</sup>g/cm<sup>2</sup> 活性電極表面積である方法。

75 特許請求の範囲第4項による方法において、無機物質の表面密度が約0.10〜約1.00×10<sup>-3</sup>g/cm<sup>2</sup> である方法。

76 特許請求の範囲第4項による方法において、ペースト状混合物中の結合剤と無機物質との重量比は約7:1〜約40:1である方法。

77 特許請求の範囲第4項による方法において、ペースト状混合物中の結合剤と無機物質との重量比が約15:1〜約25:1である方法。

78 特許請求の範囲第4項による方法において、ペースト状混合物中の結合剤と無機物質との重量比が約15:1〜約25:1である方法。

79 特許請求の範囲第4項による方法において、有機基体が本質的にセルロース、セロファン、

酢酸エステル、ブチロール、硝酸エステルおよび部分的に加水分解したポリビニルエステルから成る群から選ばれる材料から成る方法。

(30) 特許請求の範囲第(40)項による方法において、ペースト状混合物中の結合剤が水酸化マグネシウム、カルボキシメチルセルロース、デアーガンおよびカーボボールならびにこれらの混合物から成る群から選ばれる方法。

(31) 特許請求の範囲第(40)項による方法において、分散媒が水およびアルカリ性電解液から成る群から選ばれる方法。

(32) 特許請求の範囲第(40)項による方法において、ペースト状混合物中の無機物質が二酸化チタン、二酸化ジルコニウム、硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム、塩化バリウム、酸化的アルミニウムおよび塩化クロムから成る群から選ばれる方法。

(33) 特許請求の範囲第(40)項による方法においてペースト状混合物中の結合剤が水酸化マグネシウムである方法。

#### 本発明の詳細な説明

本発明は、有機質の電極間バリアーを有する電池およびその製法に関し、このバリアーは有機基体の少くとも一方の面に、分散媒中に分散した結合剤と無機物質との混合物を付着させて成る。

本発明のバリアーは、分散媒中に分散した結合剤と無機物質とから成るペースト状混合物を調製し、このペースト状混合物を有機基体の少くとも一方の面に付着させることによつて製造される。本発明の方法によつて製造した本発明のバリアーおよび電池は、高い可能出力(high rate capability)維持および長時間貯蔵寿命が所望されるアルカリ電池にとつて、特に有用である。

銀-亜鉛、水銀-亜鉛、ニッケル-カドミウム、銀-カドミウム、マンガン-亜鉛、水銀-カドミウムのような高エネルギー密度の電気化学系は当業界で公知であり、かつ高エネルギー密度が要求されるアルカリ電池に

(34) 特許請求の範囲第(49)項による方法において、ペースト状混合物中の分散媒が水酸化カリウムおよび水酸化ナトリウムから成る群から選ばれる方法。

(35) 特許請求の範囲第(49)項による方法において、ペースト状混合物中の無機物質が二酸化チタンである方法。

使用されている。このような高エネルギー密度電池は一般に、通常の蓄電池例えば鉛蓄電池より、かなり高い単位重量当りのエネルギーを有する電池である。こうした高エネルギー密度の電池は、例えば、454 kg(1ポンド)当たり100~140ワット時のエネルギーを生じることが出来る。これらの電池は携帯用の工具や器具、テレビ、ラジオ、補聴器および電卓時計や電子時計のような多数の用途に用いられる。

このタイプの電池では、電解液(例えば水酸化カリウム)を保持し、電極を隔離し、かつ電極間路を短絡する可能性のある電極イオン(銀イオンのような)の移動および亜鉛イオンのような電極イオンの樹膠状品の成長を防止する働きをするバリアーを用いる。そのような能力をもつ有機バリアーの使用は当業界技術において知られているが、その使用にはいくつかの問題がある。このようなバリアーは化学的に不安定で、特に50℃以上の温度

では不安定であり、ひどく膨潤したり劣化したりしやすい。その上、有機物は電性溶液中で酸化剤に対して不活性ではなく、有機物質の成長によつて穴があるをやすく、また電極の自己放電の原因となるイオン移動を有効に防止することができない。また、高い可能出力率を持つ電池を得るためのペリアー系その他の設計パラメーターは、一般に貯蔵寿命特性にとつては最適なものでないという事実が問題をさらに複雑にしている。すなわち高可能出力のアルカリ性電池は一般に低可能出力のアルカリ性電池より貯蔵寿命が短く、従つて貯蔵寿命の長い電池は一般に高可能出力を持っていない。このような矛盾のため、与えられた電池系の可能出力率と貯蔵寿命とを最適に調和するセパレーター構造が求められている。

従来、そのような有機ペリアーの種々の製造法が提案されており、例えば透過性のセルローズ系シート材を4-14個の炭素原子を含む

の有機ペリアーは、少くとも一方の面に本質的に分散媒中に分散した結合物と無機物質とから成る混合物が付着している有機基体から成っている。本発明の製造方法は、分散媒中に分散した無機物質および結合物から成るペースト状混合物を調製し、このペースト状混合物を有機基体の少くとも一方の面に付着させることから成っている。有機ペリアーは製造後、電池の正極と負極の間に置いて電池を組み立てることができる。

本発明の電池は、正極と負極とこれら両極に接触しているアルカリ性電解液と、両極間にあるペーストを付着させた有機ペリアーとから成る。

本発明の負極すなわちアノード物質は、亜鉛、マグネシウム、アルミニウムまたは他の電気陰性金属のような金属、およびこれらの混合物や合金から選ぶことができる。製造した電池の特別の用途に応じてアノード物質を使用しなければならないということは、当業者には容易にわかることである。アノード物質としては、亜鉛および亜鉛合金が一般に好ましい。

二塩基カルボン酸の存在下にポリビニルアルコールで架橋することができ（アメリカ特許第3,013,100号）。しかし、その他の有機ペリアーの製造方法は、ほとんど改良した最終製品の製造か、または既知の最終製品をより効率よく、かつより経済的に得ることに向けられている。

本発明者らは今回、高率電池系の貯蔵寿命特性を著しく向上させ、しかも同時に高い可能出力率を維持できる新規な電池ペリアーを見出した。このペリアーを用いると、低率可能出力特性を、高率可能出力が得られしかも良好な貯蔵寿命が保持されるように組み立てることができる。また本発明者らは、高率可能出力電池系の貯蔵寿命を著しく改良すると同時に高率可能出力を保持することができる電池ペリアーを効率よく製造する新規な製造方法をも見出した。

本発明は、正極と負極と、これら両極に接触するアルカリ性電解液と、両極間にある有機ペリアーとを組み合わせて成る電池にも関する。本発明

正極（カソード）物質は通常の酸化剤から成ることができ、これも当業者が容易に定めることができる。通常のカソード物質は、 $\text{Ag}_2\text{O}$ 、 $\text{Ag}_2\text{O}$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{NiOOH}$  などである。

適当なアルカリ性電解液水溶液を使用することができるが、特別なアノードおよびカソード活性物質および電池の用途によつて、適当な電解液が決定されることは勿論である。水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウムが好ましい。

本発明のペーストを付着させた有機ペリアーは、分散媒中に分散した結合物および無機物質の混合物が少くとも一方の面に付着している有機基体から成っている。本発明の新規な製造方法によれば、分散媒中に分散した無機物質と結合物とから成るペースト状混合物を最初に調製する。次にこのペースト状混合物を有機基体の少くとも一方の面に付着させて有機電池ペリアーを製造し、このペリアーを次に所望の電池の正極と負極との間に置いて、電池を組み立てる。

上記のペースト状の混合物は、ペリアーの大きさ

や電池の用途を考慮して、適当な方法で製造することができる。例えば、混合物中の乾燥成分すなわち結合剤と無機物質とを、例えば手動式であるいは機械的に一体に混合し、次にこれに分散媒を加え、粘着性でペースト状の混合物が得られるまで攪拌することができる。

有機基体(シート状でもロール状でもよい)を所望の長さと同幅に切つた後、これに上記でつくつたペースト状混合物を付着させる。ペースト状混合物を基体へ付着させる方法は適当な方法でよく、例えば単一層有機基体を用いる場合には、ガラス板中へらのような適当な装置でペースト状混合物を延びることができる。また、有機基体が多層層の場合には適当な方法でペースト状混合物を付着させることができる。例えば二層基体を用いる時ペースト状混合物を加圧ピストンポンプ中に入れ、基体ロールから供給される二層の有機基体の間へポンプでペーストの連続膜を押し入れ、次に二層の基体の裏面に圧力をかけてペースト状混合物を両方の表面に付着させる。このペースト状混合

物は有機基体中の空隙へ浸透することがなく、また有機基体と反応して基体の性質や構造あるいは一体性を変化させるようなものではない。

有機基体上に形成されるペースト状混合物の厚さは、適当な方法、例えばペーストを付着させた有機基体上をドラマーブレードを通過させるか、あるいは所望のペースト層の厚さに応じた切欠きのある大きさを持つ切欠きガラス板を用いるか、あるいは所望の厚さに調整したドラマーブレード上をペーストの付いた基体を通過させるかして、容易に調節することができる。

このようにしてつくつた有機ペリヤーは、次に所望の電池中の正極と負極の間に入れて電池を組み立てることができるが、それぞれの組み立て方法は製造しようとする電池の大きさおよびタイプによつて異なる。

本発明を用いて製造される電池の典型的なものは、既述したように、亜鉛、マグネシウム、アルミニウムまたは他の電気陰性金属のような金属ならびにこれらの混合物や合金から選ばれる負極す

なわちアノード極物質を用い、 $\text{Ag}_2\text{O}$ 、 $\text{Ag}_2\text{O}$ 、 $\text{HgO}$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{NiOOH}$  などのような適当な酸化剤から成る正極物質を用い、適当なアルカリ性電解質(例えば水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウム)の水溶液を用いる電池である。

本発明による有機ペリヤーの製造に用いる分散媒は、これを使用する電池と相溶性のものであれば、適当な如何なる組成のもでもよい。分散媒はペーストを付けた有機ペリヤーの結合剤と無機物質とを共に一緒に分散させる働きがあり、結合剤および無機物質と混合したとき粘着性で分離可能であり、かつ有機基体の少くとも一万の表面に依がつて付着できるペースト状混合物を形成しなければならない。適当な分散媒としては、アルカリ性電解質、水、および有機基体を本質的に劣化させずまたは製造される電池の良好な電気化学的機能を妨害しないような他の溶媒が含まれる。アルカリ性電解質は比較的に導電性が良いので好ましく、確実に相溶性にするためには電池自体に用いている電解質と同じ組成を用いるのが最も好ま

しい。水酸化カリウムおよび水酸化ナトリウム電解液が最も好ましい。市販のアルカリ性電解液は、しばしば少量の他の物質、例えばガス抑制剤( $\text{ZnO}$ )を含んでいるので分散媒中にこのような物質が少量存在する可能性があるが、こうした物質は本発明の方法による有効なペリヤーまたは電池の製造には必ずしも必要がない。従つて、本文中で用いているアルカリ性電解液という用語はこのような添加物質のないアルカリ性電解液のほか、この種の物質が少量その中に入っている電解液をも含んでいる。アルカリ性分散媒の濃度は約18%から飽和までの水酸化物が可能であるが、約30~約46%水酸化物が好ましい。

本発明の有機ペリヤーの製造に使用する結合剤は、これを分散媒に加えた時得られる混合物が有機基体へ適用でき(例えば基体上に延びて基体に付着させることができる)るように、粘着性および凝集性を与え、かつ電池系と相溶性があるものであれば有機質であつても無機質であつてもよい。結合剤は得られた混合物の適用または拡張が容易

にできるように、繊維状ではなく粉末状でなければならない。適切な結合剤としては、親水性を有する典型的なゲル化剤、糊固剤または懸濁剤が含まれ、例えば水酸化マグネシウム、カルボキシメチルセルロース、デアーガム、カーボボールおよびこれらの混合物ならびにその他の適当な樹脂が含まれる。水酸化マグネシウムまたは水酸化マグネシウムとカーボボール9:1との組み合わせが好ましい。

本発明による有機バリアーの製造に使用する無機物質は、一般に貯蔵寿命を低下させる酸腐から有機基体を保護し、従つて電池を保護すると同時に電池内の高可能出力率を保持する作用がある。従つて、こうした保護作用を達成するため、無機物質を選択しかつ十分な量で使用しなければならない。有用な無機物質には、例えば二酸化チタン、二酸化ジルコニウム、硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム、塩化バリウム、塩化タロム、酸化アルミニウムが含まれる。最も好ましい無機物質は二酸化チタンである。結合剤の場合がそうであつ

以上詳述したように、ペースト状混合物を有機基体の少くとも一方の面に付着させる。本発明の方法で製造したペーストを付着したバリアーの有機基体部分は、放電中、有機基体本体中にある孔を通して、または有機部分自体の内部に吸収された電解液を通して、イオンを自由に通過させなければならない。それと同時に、通んだ有機基体物質は、非使用期間中および（または）間欠的使用期間中のイオン移動および樹枝状晶成長を遏くし、従つて自己放電を少くしかつ貯蔵寿命を延ばすものでなければならない。このような性質を有する物質には、セルロース、セロファン、ポリビニルアルコールおよび同様な重合体がある。その他の重合体としては、セルロースエステル、酢酸エステル、ブチロール、硝酸エステル、部分加水分解したポリビニルエステル、および適当は親水性であるが構造を変えずに親水性を導入することによつて化学的に変性させて親水性を中和させた変性重合体、を挙げることができる。好ましい有機物質は、プデーセロファン(Pude cellophane、

たように、無機物質も粉末状で、電池系と相容性でなければならない。

ポリグリセリン硫酸セロファン)、アトロポア(Acroper、塩化ビニルで処理した織つたナイロンベース)、コルガード(Colgard、微孔性ポリプロピレン)、パーミオン(Permion、ポリ塩化ビニルでグラフトしたポリエチレン)、ビスコン(Viskon、ポリ塩化ビニルで処理した再生セルロース)、ペロン材料(Pellon、ポリエスアルをベースとする)、ダイネル(Dynel)、アクリル系共重合体)である。プデーセロファンが最も好ましい。

本発明によるバリアーまたは電池の製造において、電池のバリアー中の無機物質の表面密度は約 $0.01 \sim 7.00 \times 10^{-5} \text{ g/cm}^2$ である。ここで表面密度というのは、活性電極表面積（すなわち電池の電気化学的活動に参与できる電極表面の面積） $1 \text{ cm}^2$  当りの無機物質量を $g$ で示したものである。好ましい表面密度は約 $0.10 \sim 1.00 \times 10^{-5} \text{ g/cm}^2$ である。バリアーおよび電池の厚さおよび最終用途が与えられれば、最適表面密度は容易に定まる。

本発明に使用するペースト状混合物を製造する際、ペリヤーのペースト状混合物中の結合剤と無機物質との重量比は約7:1～約40:1であり、好ましくは約15:1～約25:1である。しかし、この比はペースト状混合物の三成分として使用する物質のタイプに依存するので、与えられたものの処方に對して最適値を決めねばならない。

本発明の有機基体として使用する材料は、市販品として容易に入手できるか、または消費者が既知の方法で容易に製造できる材料である。これらの有機基体は一層（添付図面の第2図および第3図参照）で使用することもでき、あるいは二層またはそれ以上（第1、4、5図参照）で使用することもできる。

単一層の有機基体を用いる場合には、第2図に示すようにカソード物質と直接接触する基体の表面または側面にペースト状混合物を適用して付着させて、例えば拡張させることが好ましい。

二層の有機基体を使用する場合には、ペースト

は各基体層の互いに向かい合った面、すなわち相對する面へ付着させることができ、第1図に示すように二つの基体層を一層に押しつけて2枚の有機基体層間にペースト混合物の「サンドイッチ」を形成することができる。有機基体層のカソード物質と直接接触している面にさらにペーストを付着させることもできる。さらに追加の有機基体層を用いる場合には、同様な方法でペーストを付着させることができる。すなわち有機基体層間に付着させ、かつ所望ならば有機基体層の直接カソード物質と接触している面にも付着させることができる。

本発明によるペーストを付着させた有機基体の厚さは、必ずしもイオン移動や貯蔵寿命やインピーダンスを決定するものではないが、取扱いや製造の容易な点で約4～約15ミルの厚さが好ましい。同様に、ペースト状混合物の密度と粘度は支配的ではないが、密度は一般に約1.2～2.0 g/ccであり、約1.4～約1.8 g/ccが好ましい。

ペーストを付着させた有機基体は通常技術において既知の方法で所望の任意の大きさおよび形に切った後、所望の電池の正極と負極の間にに入れて電池を組み立てることができる。

第1図について説明すると、この図は本発明の方法で製造した本発明の一実施例による一次電池の断面図である。この電池は2部分から成る容器で、負極すなわちアノードが入っている上部すなわちキャップ1と正極すなわちカソードが入っている下部すなわちカップ3から成っている。下部のカップ3はニッケルメッキした鋼のような適当な材料でできており、キャップ1は同様にステンメッキした鋼のような適当な材料でできている。キャップ1は高強度ポリエチレンやネオプレンやナイロンのような適当な耐電解質性材料でできている。絶縁および密封用のカラー2でカップ3から隔離されており、カラー2はキャップ1をカップ3から隔離しかつカップ3と共に密閉な密閉部を形成するように、キャップ1の縁部のまわりに一体成形することができる。

電池の負極4はゲル化亜鉛、半ゲル化粉末状亜鉛または圧縮した粉末亜鉛から成る。亜鉛電極4は、電解液吸収剤層5とペースト付着有機基体ペリヤー6とによつて、正極から隔離されている。このペースト付着有機ペリヤー6は本発明によつて製造したものであり、二層有機基体6および9から成り、この二層間にはペースト状混合物8が本発明の方法によつてサンドイッチされている。有機基体層6および9は上記したような適当な材料（例えばセロファン）であり、ペースト状混合物は例えば水酸化カリウム水溶液中に分散した酸化マグネシウムと二酸化チタンとの混合物である。この電池の正極10は酸化銅である。この電池のミックススリープ7はニッケルメッキした鋼のような適当な材料でできている。

第2図は本発明の方法によつて製造した本発明の一実施例による、いっ一つの一次電池の断面図である。この図で、31から35までの箇所は機能および構造ともに第1図の1から5までの箇所に対応している。本発明によつて製造

したペーストを付着させた有機ペリアーとしては、一方の面すなわち上で定着したカソード物質と直接接触する面に、例えば水酸化カリウム溶液中に混合した水酸化マグネシウムおよび二酸化チタンを付着させたセロファンのような適当な材料の単一層有機基体88を用いる。正極89とミッドスクリープ87とは上記第1図で定着したものと同一である。

第3図は、第2図に見られるような、本発明によつて製造した本発明の電池ペリアーのいくらか拡大した断面図である。これはペーストを付着させた有機ペリアーであり、一方の面に適当な分散液中に分散した結合剤および無機物質のペースト状混合物83が付着している単一層有機基体から成る。

第4図は、第1図に見られるような、本発明のペーストが付着している有機ペリアーのいくらか拡大した断面図である。このペーストが付着している有機ペリアーは、二層有機基体41の適当な分散液中に分散した結合剤と無

ペースト状混合物83がサンドイッチされたものから成る。

第5図は、本発明の方法によつて製造した本発明の多重層ペリアーのいくらか拡大した断面図である。81と88は適当な材料でできている三層の有機基体を示す。この三層の有機基体は全部が同一材料でできていてもよく、また異なる物質でできていてもよい。例えば、有機基体層81がセロファンであり、層88が例えばアクロポアのような他の適当な材料であつてもよい。図中、83は適当な分散液中に分散した結合剤と無機物質とのペースト状混合物であり、本発明の方法の特長な実施態様によつて互いに向かい合っている有機基体の面に付着し、かつ両面にサンドイッチされている。

#### 実施例

次に本発明の実施例を示すが、これらの実施例は本発明を説明するためのものであり、本発明を限定するためのものではない。特にことわらない限り、量はすべて重量である。

本発明の5種の異なる方法を以下に説明するが、実施例中に使用し「バリエーション」として示したペリアーおよび電池は、次の一般的方法によつて製造したものである。

#### 〔方法1〕

乾いた成分すなわち結合剤と無機物質とを一緒にして手で混合する。一緒にする必要がある場合には乳鉢と乳棒を用いる。攪拌しながら分散液を加え、粘着性のペースト状混合物になるまで攪拌する。このペースト状混合物をさらに攪拌して一様にする。すなわち塊がほとんどなく、エアポケットが無く、コンシステンシーが得られるまで攪拌する。このようにして得たペースト状混合物は適当な容器に入れて貯蔵して置くことができ、また有機基体に適用することができる。

単一層有機基体を所望の長さと同様に切つて、平らでなめらかできれいな表面上に置き、湿らないように表面に固定する。この有機基体上にガラス棒またはへらのような適当な道具でペースト状混合物を塗り、基体に不連続なペースト層を付着さ

せる。次に所望のペースト層の厚さに応じた大きさの切欠きのあるガラス棒をペーストを塗った基体上を横切つて引つ換えることによつて、有機基体上に付着した連続で一様なペースト層が得られる。このようにしてつくつたペーストの付いた有機ペリアーは、直ちに使用することができ、また貯蔵しておくこともできるが、貯蔵には湿つた環境が好ましい。

すぐに使用する場合には、それを用いる電池に適用しその中に組み込むために、所望の形状に有機ペリアーのストリップを切断または打ち抜きし、あるいは一定の寸法にする。次に、このペースト付きペリアーを電池内のアノードとカソードの間に、好ましくはペリアーのペースト付着面をカソードの方へ向けて入れる。

#### 〔方法2〕

方法1のようにしてペースト状混合物をつくり、これをやはり方法1のように単一層有機基体に適用して基体上に不連続なペースト層を付着させる。次に、第二の有機基体層（材質は第一の有機基体



と同一でも異なつていてもよい)を第一の有機基体と同じ寸法に切り、この基体を第一有機基体層上に不透明ペースト層を隔てて第一基体層と整合させて置く。次に、第二有機基体層上に適当なローラー(例えば写真印刷用の硬質ゴムローラー)をころがして、二層の有機基体層間の一様な連続したペースト状混合物の膜にする。膜の厚さはかける圧力で調節する。厚さはまた、所望の厚さに調節してあるドラタープレード上を有機ベリヤーを引つ張ることによつても調節することができる。所望ならば、ここに得た有機ベリヤーは、これにペースト状混合物を上記のように付着させてさらに数層の有機基体層から成る有機ベリヤーをつくるための基体として使用することもできる。

上で得た有機ベリヤーは次に所望の電池内の両極の間に、ベリヤーの最外層に用いた有機基体の種類に応じてどちらかの面をカソードに向けて組み込む。

#### 〔方法3〕

この方法では、乾燥成分混合物を分散液に機械

的に攪拌しながら加える。乾燥成分混合物(すなわち結合剤と無機物質)の $1/2 \sim 2/3$ までは急速に添加できるが、残りの $1/2 \sim 1/3$ は確実に一様になるようにゆっくり加える。得られたペースト状混合物を膜がなくなるまで、すなわち一様なペースト状混合物が得られるまでさらに機械的に混合する。このようにして得たペースト状混合物を次に減圧して余分の空気を除く。

この方法では、所望の幅に切つた2個の有機基体のローラーを二層有機基体用に用いた。

装置にはモーター駆動の巻取りホイールが含まれ、有機基体はこのホイールによつて引つ張られ、複数のローラーおよび得られるペースト付き有機ベリヤーの厚さを調節するための調節可能なドラタープレード、およびペースト状混合物を定量供給する加圧ピストンポンプを通過するようになってい

る。ペースト状混合物をエアジェットができないように加圧ピストンポンプに入れ、ドラタープレードを所望の厚さにセツトし、モーター駆動巻取り

ホイールを駆動させ、所望の速度にセツトする。次に二基体層ローラーの隙間を調整を適して供給し、ドラタープレードを通し、巻取りホイール上に二層が確実に正しく整合するように注意して固定する。ポンプを駆動させ、二層の基体層の間で下側基体層に連続ペースト膜が付着するような速度にセツトする。この調整の運転を続行すると、ペーストが付着している下側基体層と上側基体層とが一様にドラタープレードを過つて引張られ、これによつて過剰のペーストが除かれ、かつ上側基体層にペーストが付着する。得られた有機ベリヤーは巻取りホイールに巻取られる。

使用に際しては、上記のペースト付き有機基体を自動打抜き操作で打抜いた後、特別な電池に用いるため所望の形状にサイズを整える。このサイズを整えた有機基体を、次に電池内のアノードとカソードの間に入れる。

実施例中のバリエーション1は上記の一般的方法1を用いて製造した。実施例中のバリエーション2~10、14、17~28は一般的方法2で

製造した。バリエーション11~13、15、16は一般的方法3を用いて製造した。

本発明の方法によつて製造したベリヤーを用いる電池の実施例を示すデータを以下の表に示す。各実施例にかいて、関連する対照とバリエーションとは、通常の製造技術のみならず電池の成分および操作パラメーターのすべてが同じであるが、「バリエーション」は本発明の方法によつて製造したベリヤーを用いて本発明の方法で製造した電池を示し、「対照」は他の電池を用いる。この結果直接データを比較することができる。次に各項目の見出しの一般的説明を行う。

「有機基体」-対照およびバリエーションの両方に対して電池中に用いる有機基体の種類と数を示す。

「ペースト組成」-ペースト状混合物をその成分

- (1)分散液
- (2)結合剤
- (3)無機物質

に分けて、その混合比を示す。

「混合比(1):(2):(3)」-100%に基づいてい

る。  
「表面密度( $g/cm^2 \times 10^{-3}$ )」-ここに示す数は活性電極表面積 $1cm^2$ 当りの無機物質(3)のg数を示す。この量はペースト状混合物の密度、混合比およびペースト付きバリアーの厚さに基づいて計算した値である。この値と使用する有機物質の種類とが、本発明の方法で製造される電池とバリアーが示す利益をもたらす主要な因子である。分散媒、結合剤および混合比の変化は処理および製造能力の方により多く影響する。

各実施例の最後の欄は試験基準およびこの試験基準の詳細な説明に關するものであり、各実施例の表の中には各実施例に用いた電池のタイプ、大きさおよび電池系も示してある。

電池タイプ	電池系	容量保持率(%)	可能出力率(表)	貯蔵寿命(週間)	表面密度( $g/cm^2 \times 10^{-3}$ )	混合比(1):(2):(3)	分散媒	結合剤	有機物質(3)	試験基準
1	Ag <sub>2</sub> O-Zn	54.4	625	8	0.6	1:1:1	メタノール	ポリビニルアルコール	炭酸鉛	1
2	Ag <sub>2</sub> O-Zn	54.4	625	8	0.6	1:1:1	メタノール	ポリビニルアルコール	炭酸鉛	2
3	Ag <sub>2</sub> O-Zn	54.4	625	8	0.6	1:1:1	メタノール	ポリビニルアルコール	炭酸鉛	3
4	Ag <sub>2</sub> O-Zn	54.4	625	8	0.6	1:1:1	メタノール	ポリビニルアルコール	炭酸鉛	4
5	Ag <sub>2</sub> O-Zn	54.4	625	8	0.6	1:1:1	メタノール	ポリビニルアルコール	炭酸鉛	5
6	Ag <sub>2</sub> O-Zn	54.4	625	8	0.6	1:1:1	メタノール	ポリビニルアルコール	炭酸鉛	6
7	Ag <sub>2</sub> O-Zn	54.4	625	8	0.6	1:1:1	メタノール	ポリビニルアルコール	炭酸鉛	7
8	Ag <sub>2</sub> O-Zn	54.4	625	8	0.6	1:1:1	メタノール	ポリビニルアルコール	炭酸鉛	8
9	Ag <sub>2</sub> O-Zn	54.4	625	8	0.6	1:1:1	メタノール	ポリビニルアルコール	炭酸鉛	9
10	Ag <sub>2</sub> O-Zn	54.4	625	8	0.6	1:1:1	メタノール	ポリビニルアルコール	炭酸鉛	10

各試験基準は次のように定めた。

- (1) 可能出力率-表中に示した値は625オーム負荷、標準補聴器試験、電池5個/試験の時の平均放電電圧レベルを示し、この電圧レベルが高い程、電池の可能出力率は高い。
- (2) 不合格率-表中の値は相対偏差50%、54.4で8週間貯蔵後の閉路電圧が1.55ボルト以下の電池の数を全被検電池数で割って100倍した数であり、この値が低い程、電池の貯蔵寿命は良好である。
- (3) 容量保持率-表中の値は相対偏差50%、54.4で8週間貯蔵後625オーム負荷で得た平均容量を初期に同一負荷で得た容量で割って100倍した値である。初期の容量は対照、バリエーション共に同様であつた。電池5個/試験。この値が高い程電池の貯蔵寿命は良好である。

本実施例は電池電解液としてKOHを用いる高率Ag<sub>2</sub>O-Zn電池系中における単一層有機基体を示す。上表のデータから明らかなように、本発明の

電池の使用により電池の貯蔵寿命はかなり改良されるが、同時に高可能出力率が保持されている。

(2) 不合格率多し。実施例1と同じ。ただし貯蔵時間は高圧試験期間2年、室温24℃で5か月である。

本実施例は電池電解液に KOH を用いる低率  $\text{Ag}_2\text{O}$  - Zn 電池系における好ましい二層有機基体を示す。上表のデータから明らかにわかるように、本発明のバリアーを使用すると可能出力率が著しく増加し、しかも同時に電池の貯蔵寿命は保持されている。(本実施例で対照 2 の 1.409 ボルトレベルは低可能出力率を示すが、バリエーション 2 の 1.480 ボルトレベルは実施例 1 と同様な可能出力率を示す。)

(4) 可能出力率一実施例もと同じ。

(3) 容量保持率も…実施例1と同じ。ただし試験  
前貯蔵時間は54.4℃、相対湿度50%で1  
6週間であつた。

本実施例は電池電解液として KOH を用いる高率  $\text{Ag}_2\text{O}-\text{Zn}$  電池系における好ましい二層有機基体を示す。概念的には本実施例は実施例 1 の再実験であるが、放電試験は 2 回行い、貯蔵寿命試験は 1 回の試験で 12-16 個の電池を使用し、かつ 2 回行つた。

各試験基準は次のように定めた。

- (1) 可能出力率—実施例1と同じ。
- (2) 不合格率—実施例1と同じ。ただし貯蔵時間は54.4℃、相対湿度50%で22週間であつた。
- (3) 容量保持率—実施例1と同じ。ただし試験前貯蔵時間は54.4℃、相対湿度50%で22週間であつた。

本実施例は電池電解液としてKOHを用いる低率 $As_2O_3-Zn$ 電池系における好ましい二層有機基体を示す。概念的には実施例2の再実験であるが、放電試験は2回行い、貯蔵寿命試験には1回の試験に12-16個の電池を用い、試験を2回行つた。パリエーション7-10では2種の分散線。種々の混合比および本発明の表面密度の範囲を用いているが、パリエーション7-10(本発明)のいずれもが貯蔵寿命を保持または改良し、しかも可能出力率を改良することが明らかである。

各試験基準は次のように定めた。

- (1) 可能出力率—表中に示した値は各電池について最初に読んだ瞬間アンペア数を示す。範囲は60-100個の電池を示す。この値が高い程可能出力率は高くなる。
- (2) 不合格率—実施例1と同じ。ただし貯蔵時間は54.4℃、相対湿度50%で12週間であつた。

本実施例はKOHを電池電解液として用いる高率 $As_2O_3-Zn$ 電池系における好ましい二層有機基体を示すが、電池の大きさと用途は実施例1-4とは異なっている。上表のデータから明らかなように、本発明のパリヤーおよび電池を用いることによつて貯蔵寿命が著しく改善されると同時に高可能出力率が保持されている。

試料名	試料の大きさ (mm)	電圧 (V)	電流 (mA)	電阻 (Ω)	電導 (S)	電容 (F)	電感 (H)	電熱 (J)	電磁 (J)	電磁 (J)	電磁 (J)	電磁 (J)	電磁 (J)	電磁 (J)	電磁 (J)	電磁 (J)	電磁 (J)	電磁 (J)	電磁 (J)	電磁 (J)
試料 A	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
試料 B	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
試料 C	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
試料 D	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
試料 E	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
試料 F	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
試料 G	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
試料 H	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
試料 I	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
試料 J	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
試料 K	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
試料 L	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
試料 M	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
試料 N	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
試料 O	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
試料 P	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
試料 Q	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
試料 R	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
試料 S	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
試料 T	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
試料 U	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
試料 V	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
試料 W	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
試料 X	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
試料 Y	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
試料 Z	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

各試験基準は次のように定めた。

(1) 可能出力率……表中に示した値は6個の電池について初期に読んだ平均の瞬間アンペア数を示す。この値が大きい程可能出力率は高いことになる。

(2) 不合格率……実施例1と同じ。ただし貯蔵条件は54.4℃、相対湿度50%で12週間であつた。試験には6個の電池を用いた。

この実施例は電池電解液としてNaOHを用いる低率 $As_2O_3-Zn$ 電池系において本発明の好ましい二層有機基体を用いる場合は三層の有機基体を有する(すなわちビスコン層を余分に有する)対照の場合と等しい貯蔵寿命を有し、しかも対照よりも著しく改善された可能出力率を有することを示している。

各試験基準は次のように定めた。

(1) 可能出力率……上表中に示した値は初期放電負荷300オームで1.20ボルトの終点までに得られたアンペア時を示す。この値が大きい程可能出力率は大きいことになる。試験は3個の電池について行う。

(2) 不合格率……表中の値は45℃、相対湿度50%で12週間後に1.4ボルト以下の開路電圧を有する電池の数を全被験電池数で割つて100倍した値である。この値が小さい程電池の貯蔵寿命は良好である。試験には25個の電池を用いた。

(3) 容量保持率……表中に示した値は45℃、相対湿度50%で12週間貯蔵後に300オームの負荷で得られる平均容量を初期にこの負荷で待た容量で割つて100倍した値である。初期容量は対照もバリエーションも同程度であつた。試験には3個の電池を使用した。この値が大きい程電池の貯蔵寿命は良好である。

本実施例は電池電解液としてKOHを用いる $HgO-$

Zn 電池系中における好ましい二層有機基体を示す。上表のデータから明らかなように、今まで述べた電池系と異なる系たとえは HgO-Zn 系では、本発明のバリエーションおよび電池を用いると高可能出力率が保持または改良されると同時に貯蔵寿命が改善される。

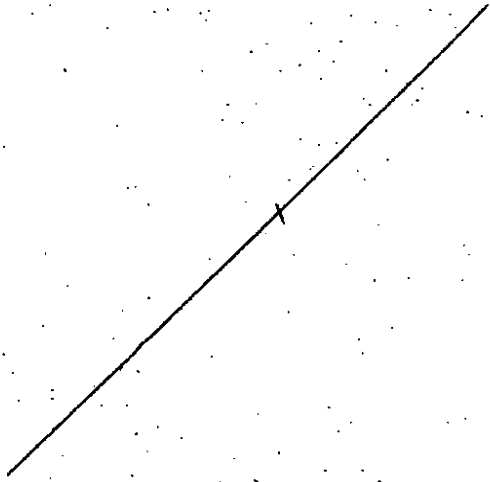


表 1  
電池系 HgO-Zn 系における高可能出力率と貯蔵寿命の改善効果

バリエーション	容量保持率 (%)	高可能出力率 (mA)	貯蔵寿命 (h)
1	45.0	1.5	5.0
2	45.0	1.5	5.0
3	45.0	1.5	5.0
4	45.0	1.5	5.0
5	45.0	1.5	5.0
6	45.0	1.5	5.0
7	45.0	1.5	5.0
8	45.0	1.5	5.0
9	45.0	1.5	5.0
10	45.0	1.5	5.0
11	45.0	1.5	5.0
12	45.0	1.5	5.0
13	45.0	1.5	5.0
14	45.0	1.5	5.0
15	45.0	1.5	5.0

各試験基準は次のように定めた。

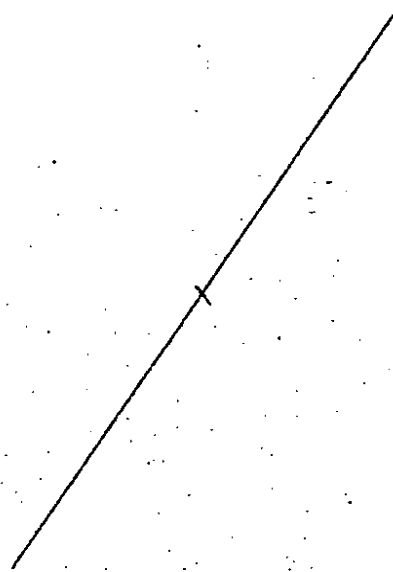
- (1) 可能出力率——上表の中に示した値は 625 オームの初期放電負荷で、45 マルツの終点までに得られたアンペア時を示す。この値が大きい程可能出力率が大きいことになる。試験には 3 個の電池を使用した。
- (2) 不合格率——実施例 1 と同じ。ただし貯蔵時間は 54.4 日、相対湿度 50% で 6 週間とした。
- (3) 容量保持率——実施例 1 と同じ。ただし試験前の貯蔵時間は 54.4 日、相対湿度 50% で 10 週間とした。

本実施例では次のいくつかの点が見られる：

- (1) バリエーション 15 は、本発明の範囲内の異なる有機基体を組み合わせることによつて、高可能出力率を保持しつつ貯蔵寿命を改善する効果が得られることを示している。
- (2) 対照タに比較してバリエーション 14 はブドウと異なる好ましい二層有機基体の組合にも高可能出力率および貯蔵寿命の両方が著しく改善

されることを示している。

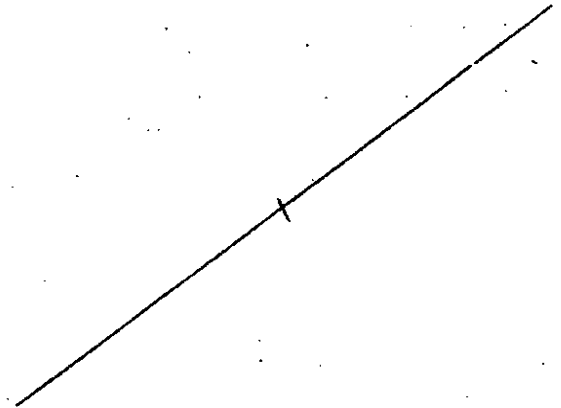
- (3) バリエーション 15 はまた、改良結合剤を用いて良好な結果が得られることを示している。



各試験基準は次のように定めた。

- (1) 可能出力率……実施例8と同じ。
- (2) 不合格率……実施例8と同じ。
- (3) 容量保持率……実施例8と同じ。ただし試験前の貯蔵条件は62.8℃、相対湿度50%で8週間とした。

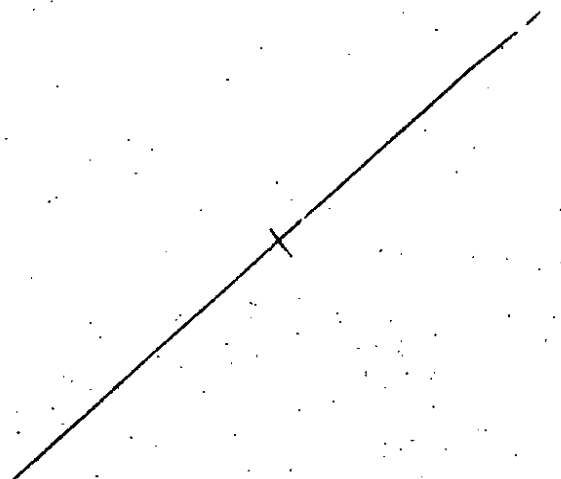
本実施例は、本発明の範囲内の改良した結合剤組成物を用いる本発明の一つの好ましい実施態様によつても高可能出力率の保持および貯蔵寿命の改善という利益が得られることを示している。



各試験基準は次のように定めた。

- (1) 可能出力率……実施例8と同じ。
- (2) 不合格率……実施例8と同じ。

本実施例は本発明において有用な種々の無機物質添加物と共に本発明の好ましい二層有機蒸体を使用した場合、いずれの場合も前述した高可能出力率を保持すると共に貯蔵寿命を改善するという利益がある程度得られることを示している。



実施例10 電導度測定-41.9 (温度11.4℃) 電導度測定-20.8 電導度測定-10.8 (温度11.4℃) 電導度測定-5.4 (温度11.4℃)

試料名	電導度測定-41.9 (温度11.4℃)	電導度測定-20.8 (温度11.4℃)	電導度測定-10.8 (温度11.4℃)	電導度測定-5.4 (温度11.4℃)
試料1	2.07E-17	2.07E-17	2.07E-17	2.07E-17
試料2	2.07E-17	2.07E-17	2.07E-17	2.07E-17
試料3	2.07E-17	2.07E-17	2.07E-17	2.07E-17
試料4	2.07E-17	2.07E-17	2.07E-17	2.07E-17
試料5	2.07E-17	2.07E-17	2.07E-17	2.07E-17
試料6	2.07E-17	2.07E-17	2.07E-17	2.07E-17
試料7	2.07E-17	2.07E-17	2.07E-17	2.07E-17
試料8	2.07E-17	2.07E-17	2.07E-17	2.07E-17
試料9	2.07E-17	2.07E-17	2.07E-17	2.07E-17
試料10	2.07E-17	2.07E-17	2.07E-17	2.07E-17

各試験基準は次のように定めた。

- (1) 可能出力率……実施例8と同じ。  
 (2) 不合格率……実施例8と同じ。ただし貯蔵条件は62.8℃、相対湿度50%で6週間とした。

本実施例は、実施例10に示した無機物質添加物についての試験シリーズに沿って、本発明に有用なもう一つの無機添加物の効果を示す。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の方法によつて製造した本発明による銀-亜鉛電池の一つの例の断面図であり、

第2図は本発明の方法によつて製造した本発明による銀-亜鉛電池のいそ一つの例の断面図である。

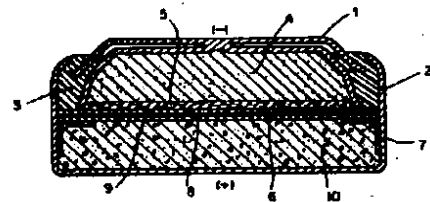
第3図は本発明の方法によつて製造した本発明による電池バリアーの一つの例の断面図であり、

第4図は本発明の方法によつて製造した本発明による電池バリアーのいそ一つの例の断面図であり、

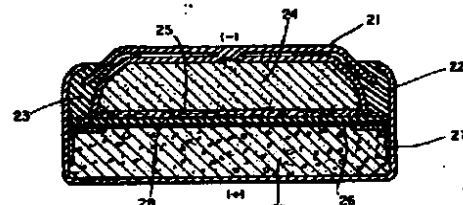
第5図は本発明の方法によつて製造した本発明

による電池のさらけいそ一つの例の断面図である。

1:キャップ、2:カップ、3:カラー、4:負極、5:電解液吸着剤層、6:有機基体バリアー、7:ミツタススリーブ、8:ペースト状混合物、10:正極。



第1図



第2図



第3図



第4図



第5図



6. 特許出願の目録	(1) 明 細 書	1 頁
	(2) 図 面	1 頁
	(3) 特許請求の範囲	1 頁
	(4) 発明の概要	1 頁
	(5) 参考文献	1 頁
	(6) 特許出願の目録	1 頁
	(7) 特許出願の目録	1 頁
	(8) 特許出願の目録	1 頁
	(9) 特許出願の目録	1 頁
	(10) 特許出願の目録	1 頁

## 6. 前記以外の発明者、特許出願人および代理人

## (i) 発 明 者

住 所 アメリカ合衆国 ウィスコンシン州 マディソン  
ミッドヴェイル アールバード 6555番

氏 名 ランドール ダブリュー ポーターズ

## (ii) 特許出願人

住 所 (住所)

氏 名 (名称) 全 社

代表者

国 籍

## (iii) 代 理 人

住 所 東京都千代田区千代田 1-1-1 電話 03-211-1111

氏 名 (6000) 弁護士 熊 倉 隆

氏 名 (6254) 弁護士 山 本 茂

氏 名 (5995) 弁護士 中 村 隆



<p>(51) 国際特許分類6 H01M 2/16, 2/18, 10/40, 6/00</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO97/08763</p> <p>(43) 国際公開日 1997年3月6日(06.03.97)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP96/02414</p> <p>(22) 国際出願日 1996年8月28日(28.08.96)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平7/219036 1995年8月28日(28.08.95) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 旭化成工業株式会社 (ASAHI KASEI KOGYO KABUSHIKI KAISHA)[JP/JP] 〒530 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号 Osaka, (JP)</p> <p>(72) 発明者: および</p> <p>(73) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 山下昌哉(YAMASHITA, Masaya)[JP/JP] 〒194 東京都町田市成瀬1丁目7-10 Tokyo, (JP) 大木俊介(OKI, Shunsuke)[JP/JP] 〒211 神奈川県川崎市中原区上小田中1丁目37-7 Kanagawa, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 片桐光治(KATAGIRI, Mitsuji) 〒107 東京都港区赤坂4丁目3番1号 共同ビル赤坂312号 Tokyo, (JP)</p>		<p>(81) 指定国 CA, CN, JP, KR, SG, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54) Title: CELL AND PRODUCTION METHOD THEREOF</p> <p>(54) 発明の名称 新規な電池およびその製造方法</p> <div data-bbox="610 1262 1021 1514" data-label="Image"> </div> <p>(57) Abstract</p> <p>A cell comprising an electrolyte container in which a positive plate with a positive active material layer and a negative plate with a negative active material layer are disposed with a porous separator interposed. The porous separator comprises at least one layer of insulating particles, which has a three-dimensional network structure of pores so that pores may allow the passage of ions. The cell can exhibit excellent discharge characteristics at a high current density without spoiling safety, can increase the amounts of the active materials that can be stored per unit volume of the cell and can exhibit higher performance than the conventional cells.</p>		

## (57) 要約

電解質を含むケーシング内に、正極活物質層を含む正極、及び負極活物質層を含む負極が多孔性セパレータを介して配設されてなる電池において、該多孔性セパレータが、少なくとも1層の絶縁性物質粒子集合体層からなり、該絶縁性物質粒子集合体層が3次元網目空隙構造を有しており、それにより、該多孔性セパレータに、イオンが通過可能な孔が形成されるように構成された電池が開示される。本発明の電池は、安全性を損なうことなく、高い電流密度で優れた放電特性を発揮するだけでなく、従来の電池と比較して電池の単位体積あたりに収容できる活物質の量を多くすることができるなど、高い性能を発揮することができる。

## 情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を特定するために使用されるコード

AL	アルバニア	DE	ドイツ	LI	リヒテンシュタイン	PL	ポーランド
AM	アルメニア	DK	デンマーク	LC	セントルシア	PT	ポルトガル
AT	オーストリア	EE	エストニア	LK	スリランカ	RU	ロシア連邦
AU	オーストラリア	ES	スペイン	LR	リベリア	RO	ルーマニア
AZ	アゼルバイジャン	FI	フィンランド	LS	レソト	SD	スーダン
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	FR	フランス	LT	リトアニア	SE	スウェーデン
BB	バルバドス	GA	ガボン	LU	ルクセンブルグ	SG	シンガポール
BE	ベルギー	GB	イギリス	LV	ラトヴィア	SI	スロベニア
BF	ブルキナ・ファソ	GE	グルジア	MC	モナコ	SK	スロバキア
BG	ブルガリア	GN	ギニア	MD	モルドヴァ共和国	SN	セネガル
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	MG	マダガスカル	SZ	ス威士ランド
BR	ブラジル	HU	ハンガリー	MK	マケドニア共和国	TD	チャド
BY	ベラルーシ	IE	アイアランド		ヴァチカン共和国	TG	トーゴ
CA	カナダ	IL	イスラエル	ML	マリ	TJ	タジキスタン
CC	中央アフリカ共和国	IT	イタリア	MN	モンゴル	TM	トルクメニスタン
CF	コンゴ	JP	日本	MR	モーリタニア	TR	トルコ
CG	コンゴ	KE	ケニア	MW	マラウイ	TT	トリニダード・トバゴ
CH	スイス	KF	キルギスタン	MX	メキシコ	UA	ウクライナ
CI	コート・ジボアール	KR	朝鮮民主主義人民共和国	NE	ニジェール	UG	ウガンダ
CN	中国	KZ	大韓民国	NL	オランダ	US	アメリカ合衆国
CU	キューバ		カザフスタン	NO	ノルウェー	UZ	ウズベキスタン
CZ	チェコ共和国			NZ	ニュージーランド	VN	ベトナム

## 明細書

### 新規な電池およびその製造方法

#### 技術分野

本発明は、新規な電池およびその製造方法に関する。更に詳細には、電解質を含むケーシング内に、正極活物質層を含む正極、及び負極活物質層を含む負極が多孔性セパレータを介して配設されてなる電池において、該多孔性セパレータが、少なくとも1層の絶縁性物質粒子集合体層からなり、該絶縁性物質粒子集合体層が3次元網目空隙構造を有しており、それにより、該多孔性セパレータに、イオンが通過可能な孔が形成されるように構成されている電池、及びその製造方法に関する。本発明の電池は、安全性を損なうことなく、高い電流密度で優れた放電特性を発揮するだけでなく、従来の電池と比較して電池の単位体積あたりに収容できる活物質の量が多いという優れた特性を有する。

#### 従来技術

近年、電子機器の小型軽量化、多機能化、コードレス化の要求に伴い、高性能電池の開発が積極的に進められている。電池は、一般的に使い切りタイプの一次電池と、充電により繰り返し使用が可能な二次電池に分けることができる。一次電池の例としては、マンガン電池、アルカリマンガン電池等が挙げられる。これ等の一次電池は、様々な改良を加えられ、広範囲に普及している。二次電池の例としては、鉛蓄電池、

ニッケル-カドミウム電池、ニッケル-水素電池等が挙げられるが、最近では特に非水系電解液を用いるリチウムイオン二次電池が、高電圧、高容量でありながら重量が軽く小型になるため、大きな市場を築きつつある。

上記のような電池の高性能化は、電池の単位体積あたりに収容可能な活物質の量や電解質の量を増やすことや、正極・負極間のイオン伝導の効率を良くすること等によって達成することができる。

特に上記のリチウムイオン二次電池等の非水系電解液を用いる電池においては、水系電解液と比べて非水系電解液がイオン伝導性に乏しいため、一般に、正極、負極及びセパレータからなる単位電池層が多数積層または捲回されて正極と負極の対向面積を増やすことにより正極・負極間のイオン伝導の効率を向上させているが、更なる改善が望まれている。

上記の改善を達成する最も有効な手段の1つとしては、厚みが薄く、イオン透過性に優れたセパレータを使用することが挙げられる。

従来、セパレータとしては、一般的にポリエチレンおよびポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂フィルム製微多孔膜が用いられている。その製造は、例えば、日本国特開平3-105851号公報に記載されているように、ポリオレフィン系樹脂組成物を含む熔融物をシート状に押出成形し、ポリオレフィン系樹脂以外の物質を抽出除去した後、そのシー

トを延伸するという方法で行われている。

上記のような樹脂フィルム製のセパレータは、電池の作製時に破断しないよう機械的強度を有することが必要であるため、セパレータをある程度以上薄くすることが難しい。したがって、特に上記のリチウムイオン二次電池のように、単位電池層が多数積層または捲回されてなるタイプの電池においては、セパレータの厚みにより電池の単位体積あたりに収納可能な単位電池層の量が制限されてしまう。また、従来のセパレータの空孔率を増加して、正極・負極間のイオン伝導性を向上させようとしても、理由は明らかではないが満足のいく結果は得られなかった（本明細書比較例 1 参照）。更に、上記のような樹脂フィルム製のセパレータは耐久性に問題があり、二次電池に用いると、充・放電を繰り返す内にセパレータが劣化し、電池のサイクル性が低下するという不利が生じる（本明細書比較例 3 参照）。また、従来のセパレータは上記のような方法で製造されたものを多く用いるため、セパレータは電池構成部材中で比較的価格が高いものとなっている。従って、特に上記のリチウムイオン二次電池のような電池においてはセパレータの使用面積が大きいいため、セパレータの価格が電池製造コストを高くしてしまうという問題があった。

#### 発明の概要

本発明は、上記のような問題点を解決して、安全且つ高性

能で、しかも安価に製造できる電池を開発すべく鋭意研究を重ねた。その結果、電解質を含むケーシング内に、正極活物質層を含む正極、及び負極活物質層を含む負極が多孔性セパレータを介して配設されてなる電池において、該多孔性セパレータが、少なくとも1層の絶縁性物質粒子集合体層からなり、該絶縁性物質粒子集合体層が3次元網目空隙構造を有しており、それにより、該多孔性セパレータに、イオンが通過可能な孔が形成されるように構成されていると、そのような電池は、安全性を損なうことなく、高い電流密度で優れた放電特性を発揮するだけでなく、従来の電池と比較して電池の単位体積あたりに収容できる活物質の量を多くすることができることを意外にも知見した。本発明はこれ等の知見に基づいて完成したものである。

従って、本発明の1つの目的は、安全性を損なうことなく、高い電流密度で優れた放電特性を発揮するだけでなく、従来の電池と比較して電池の単位体積あたりに収容できる活物質の量が多くて、極めて高い性能を発揮することができる電池を提供することにある。

本発明の他の1つの目的は、上記の高性能電池の有利な製造方法を提供することにある。

本発明の上記及びその他の諸目的、諸特徴ならびに諸利益は、添付の図面を参照しながら行う以下の詳細な説明及び請求の範囲の記載から明らかになる。

### 図面の簡単な説明

添付の図面において、

図 1 (A) は、従来のセパレータを用いた電池の単位電池層の 1 部を示す概略断面図であり；

図 1 (B) は、比較例 1 ～ 7 で用いた、従来のセパレータを有する単位電池層の他の 1 例を示す概略断面図であり；

図 2 は、本発明の電池の 1 つの態様における単位電池層の概略断面図であり；

図 3 は、本発明の電池の他の 1 つの態様における単位電池層の概略断面図であり；

図 4 は、本発明の電池の更に他の 1 つの態様における単位電池層の概略断面図であり；

図 5 は、本発明の電池の更に他の 1 つの態様における単位電池層の概略断面図であり；

図 6 は、本発明の電池の更に他の 1 つの態様における単位電池層の概略断面図であり；

図 7 (a) ～図 7 (c) は、実施例 1 ～ 7 で使用した単位電池層の概略断面図である。

尚、図 1 (A) ～図 7 (c) において、同様の部品又は部分は同様の参照番号又は符号で示す。

### 符号の説明

1            電池層

1 1        正極



- 1 1 a 正極集電体箔
- 1 1 b 正極活物質層
- 1 2 負極
- 1 2 a 負極集電体箔
- 1 2 b 負極活物質層
- 1 3 従来のセパレータ
- 1 3 A 正極活物質層表面に一体化された形で直接形成された本発明で用いるセパレータ
- 1 3 B 負極活物質層表面に一体化された形で直接形成された本発明で用いるセパレータ
- 1 3 C 正極活物質層表面及び負極活物質層表面の両方に一体化された形で形成された本発明で用いるセパレータ

#### 発明の詳細な説明

本発明の1つの態様によれば、  
ケーシング、

該ケーシング内に含まれる電解質、  
正極活物質層を含む正極、  
負極活物質層を含む負極、及び  
多孔性セパレータを包含し、

該正極、該負極及び該セパレータは、該ケーシング内に、  
該電解質と共働可能に収容されており、

該多孔性セパレータは、該正極と該負極の間に、該多孔

性セパレータの両側表面が該正極活物質層及び該負極活物質層にそれぞれ面するように配置構成されてなる電池であって、

該多孔性セパレータは、少なくとも1層の絶縁性物質粒子集合体層からなり、該少なくとも1層の絶縁性物質粒子集合体層が3次元網目空隙構造を有しており、それにより、該多孔性セパレータに、イオンが通過可能な孔が形成されてなる、

ことを特徴とする電池が提供される。

次に、本発明の理解を容易にするために、まず本発明の基本的特徴及び諸態様を列挙する。

#### 1. ケーシング、

該ケーシング内に含まれる電解質、

正極活物質層を含む正極、

負極活物質層を含む負極、及び

多孔性セパレータを包含し、

該正極、該負極及び該セパレータは、該ケーシング内に、該電解質と共働可能に収容されており、

該多孔性セパレータは、該正極と該負極の間に、該多孔性セパレータの両側表面が該正極活物質層及び該負極活物質層にそれぞれ面するように配置構成されてなる電池であって、

該多孔性セパレータは、少なくとも1層の絶縁性物質粒子集合体層からなり、該少なくとも1層の絶縁性物質粒子集合体層が3次元網目空隙構造を有しており、それにより、該

多孔性セパレータに、イオンが通過可能な孔が形成されてなる、

ことを特徴とする電池。

2. 該粒子集合体が、該粒子同士を結合するバインダーを含むことを特徴とする前項 1 に記載の電池。

3. 該多孔性セパレータが該正極活物質層及び該負極活物質層よりなる群から選ばれる少なくとも 1 つの活物質層表面に一体化された形で直接形成されていることを特徴とする前項 1 又は 2 に記載の電池。

4. 該多孔性セパレータの空孔率が、乾燥状態で 10 % 以上であることを特徴とする前項 1 ～ 3 のいずれかに記載の電池。

5. 該多孔性セパレータが、該粒子集合体の空隙以外の要因に起因するイオン伝導性を有することを特徴とする前項 1 ～ 4 のいずれかに記載の電池。

6. 該絶縁性物質が無機物であることを特徴とする前項 1 ～ 5 のいずれかに記載の電池。

7. 該絶縁性物質が有機物であることを特徴とする前項 1 ～ 5 のいずれかに記載の電池。

8. 該粒子集合体が、少なくとも2種類の異なる絶縁性物質からなることを特徴とする前項1～7のいずれかに記載の電池。

9. 該多孔性セパレータが、異なる粒子集合体からそれぞれ構成される少なくとも2つの層からなることを特徴とする前項1～8のいずれかに記載の電池。

10. 該多孔性セパレータが、少なくとも1層の無機絶縁性物質粒子集合体層よりなる第1セパレータ層及び少なくとも1層の有機絶縁性物質粒子集合体層よりなる第2セパレータ層とからなり、該第1セパレータ層が、該正極活物質層と該負極活物質層のうちの一方の活物質層の表面に一体化された形で直接形成されており、該第2セパレータ層が該正極活物質層と該負極活物質層のうちの他方の活物質層の表面に一体化された形で直接形成されていることを特徴とする前項1～9のいずれかに記載の電池。

11. 該電解質が非水電解質であることを特徴とする前項1～10のいずれかに記載の電池。

12. 該非水電解質がリチウムイオンを含むことを特徴とする前項11に記載の電池。

13. 該正極活物質層がマンガン酸リチウムを含むことを特

徴とする前項 1 1 又は 1 2 に記載の電池。

1 4. (1) 正極活物質層を含む正極及び負極活物質層を含む負極をそれぞれ提供し、

(2) 絶縁性物質粒子と該粒子用のためのバインダーとの混合物を分散媒に分散せしめた分散液を、該正極活物質層および該負極活物質層よりなる群から選ばれる少なくとも 1 つの活物質層の表面に塗布し、

(3) 該少なくとも 1 つの活物質層の表面に塗布した分散液の分散媒を蒸発させることにより除去して、該粒子同士がバインダーによって結合されてなる該粒子の集合体層を形成し、それにより、該少なくとも 1 つの活物質層の表面に一体化され且つその絶縁性物質粒子集合体層中に 3 次元網目空隙構造を有してなる多孔性セパレータを形成し、

(4) このようにして得られた少なくともどちらか一方の活物質層表面に該多孔性セパレータを形成させてなる該正極及び該負極を、ケーシングに収容し、その際、該多孔性セパレータを挟んで該正極活物質層及び該負極活物質層を対向させ、且つケーシング内の電解質と共働可能になるように配設する、

ことを特徴とする電池の製造方法。

本発明の電池においては、多孔性セパレータを形成する絶縁性物質粒子集合体の空隙によって 3 次元網目構造の孔が該

セパレータに形成されており、その孔中に介在する電解質中をイオンが伝導する一方で、絶縁性物質粒子集合体からなるセパレータの介在によって正極活物質層と負極活物質層とは電氣的に短絡されない構造になっている。本発明に用いるセパレータは、従来のポリオレフィン樹脂フィルム製のセパレータ等と比べて、高いイオン透過性を有する。これは、本発明に用いる多孔性セパレータを形成する絶縁性物質粒子集合体の空隙がセパレータ内においては、従来の樹脂フィルム製セパレータ等と比べて、より効果的な三次元網目空隙構造が形成されているためと考えられる。

上記絶縁性物質粒子としては、無機物の粒子であっても有機物の粒子であってもよい。無機物の例としては、酸化物〔例えば、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{BeO}$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{ZrO}_2$ 及び $\text{TiO}_2$ 等〕、ゼオライト〔 $\text{M}_{2/n}\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ （式中、 $\text{M}$ は $\text{Na}$ 、 $\text{K}$ 、 $\text{Ca}$ 及び $\text{Ba}$ 等の金属原子、 $n$ は金属陽イオン $\text{M}^{n+}$ の電荷に相当する数、 $x$ 及び $y$ は $\text{SiO}_2$ 及び $\text{H}_2\text{O}$ のモル数であり $2 \leq x \leq 10$ 、 $2 \leq y \leq 7$ ）〕、窒化物〔例えば、 $\text{BN}$ 、 $\text{AlN}$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 及び $\text{Ba}_3\text{N}_2$ 等〕、炭化ケイ素（ $\text{SiC}$ ）、ジルコン（ $\text{ZrSiO}_4$ ）、炭酸塩〔例えば、 $\text{MgCO}_3$ 及び $\text{CaCO}_3$ 等〕、硫酸塩〔例えば、 $\text{CaSO}_4$ 及び $\text{BaSO}_4$ 等〕及びこれらの複合体〔例えば磁器の一種である、ステアタイト

( $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ )、フォルステライト ( $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ ) 及び、コージェライト ( $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ ) } が挙げられる。有機物の例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアクリロニトリル、ポリメタクリル酸メチル、ポリアクリル酸エステル、フッ素樹脂（例えば、ポリテトラフルオロエチレン及びポリフッ化ビニリデン等）、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリフェニレンオキサイド樹脂、ケイ素樹脂、フェノール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエーテル樹脂（例えば、ポリエチレンオキサイド及びポリプロピレンオキサイド等）、エポキシ樹脂、アセタール樹脂、AS樹脂及びABS樹脂等の樹脂が挙げられる。

一般に、絶縁性物質粒子としては硬度の高いものを用いるのが好ましい。そのような粒子を用いると活物質層の体積が膨脹するなどしてセパレータに圧力が加わっても粒子が変形しないためセパレータの空隙が潰されるといった不利がない。そのため電解質が存在できる部分が常に確保されるためイオン伝導性が低下することがなく、電池の耐久性が向上する。

また、絶縁性物質粒子としては、融点が  $200^\circ\text{C}$  以上の耐熱性があるもの、例えば  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ （融点  $2055^\circ\text{C}$ ）や耐熱性樹脂のポリイミド（ $250^\circ\text{C} \sim 400^\circ\text{C}$  で不溶・不融

で分解もしない)などを用いると、従来のポリエチレン製微多孔膜(融点約140℃)やポリプロピレン製微多孔膜(融点約180℃)からなるセパレータと比較して耐熱性に優れたセパレータを得ることができる。

上記絶縁性物質粒子の粒径としては、平均粒径が5nm～100μmであることが好ましく、5nm～10μmであることがより好ましく、5nm～1μmであることが更に好ましい。

セパレータの厚みは、特に限定されないが、100nm～100μmであることが好ましく、100nm～10μmであることがより好ましい。

本発明においては、上記の粒子集合体が粒子同士を結合するバインダーを含むことが好ましい。

バインダーの例としては、ラテックス(例えば、スチレン-ブタジエン共重合体ラテックス及びアクリロニトリル-ブタジエン共重合体ラテックス)、セルロース誘導体(例えば、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩)、フッ素ゴム(例えば、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとテトラフルオロエチレンとの共重合体)やフッ素樹脂(例えば、ポリフッ化ビニリデン及びポリテトラフルオロエチレン)が挙げられる。

またバインダーの量に関しては、バインダーの絶縁性物質粒子に対する体積比が、1/500～5/3になる量を用い



ることが好ましく、 $1/500 \sim 1/2$ になる量を用いることがより好ましく、 $1/500 \sim 1/5$ になる量を用いることが更に好ましい。

また、本発明において、多孔性セパレータは正極活物質層および負極活物質層よりなる群から選ばれる少なくとも1つの活物質層表面に一体化された形で直接形成されていることが好ましい。

従来の電池でセパレータとして使用されている樹脂フィルム製の微多孔膜は、単体で取り扱う必要性から機械的強度を持たせるために $25\mu\text{m}$ より薄くすることは困難であった。しかし、本発明において、上記の活物質層表面に一体化された形で直接形成されたセパレータを用いる場合には、セパレータを単体で扱う必要がないため極端に薄くすることができ、そのため、電池の単位体積あたりに収容可能な活物質の量を増やすことができるだけでなく、内部抵抗が低減できるため過電圧が減少し、入出力特性を著しく向上させることができる。

上記の多孔性セパレータの空孔率は、乾燥状態で10%以上であることが好ましく、20%以上であることがより好ましく、40%以上であることが更に好ましい。また、前記空孔率が高いほどイオン伝導性が向上するため好ましいが、特にセパレータの厚みが小さい場合には、空孔率が高すぎると、正極と負極との短絡を防ぐことが困難となるため、実用的に

は90%以下であることが好ましい。

前記空孔率の測定は、セパレータを単体に行なうことができるが、セパレータが電極に一体化されて単離することができない場合は、以下の方法で空孔率を求めることができる。即ち、セパレータの孔に樹脂溶液を含浸させて固化させた後、SEM

(scanning electron microscope)を用いてセパレータの断面の写真を得、これを分析して、全断面の面積中の樹脂含浸部分の面積の割合(%)を測定する。セパレータの、上記の断面とは異なる10カ所以上の断面について上記と同様の測定を行い、得られた値の平均値を空孔率とする。

また上記のセパレータは、該粒子集合体の空隙以外の要因に起因するイオン伝導性を有していても良い。

そのようなセパレータを得る方法としては、絶縁性物質粒子として多孔質である材料を使用する方法、絶縁性物質粒子として骨格構造内に分子が出入りできる隙間をもつ材料(例えば、ゼオライト)を使用する方法、絶縁性物質粒子及び/又はこれと混合させる物質として電解液に膨潤する材料(例えば、ポリアクリロニトリル、ポリメタクリル酸メチル及びポリフッ化ビニリデン等)を使用する方法、絶縁性物質粒子及び/又はこれらと混合させる物質として固体に電解液を含浸させた後溶媒のみを蒸発させて得られる材料(例えば、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリフ

オスファゼン等のアルカリ金属塩との複合体)を使用する方法等が挙げられる。

本発明の前記8、9及び10項の態様においては、本発明の電池は、それぞれ、異なる絶縁性物質からなる粒子集合体からなるセパレータ、異なる粒子集合体からそれぞれ構成される少なくとも2つの層からなるセパレータ、及び無機絶縁性物質粒子集合体層よりなる第1セパレータ層及び有機絶縁性物質粒子集合体層よりなる第2セパレータ層からなるセパレータが用いられる。ここで、「異なる」とは、化学的組成の異なること、化学的組成が同じでも融点等の性質が異なることを意味する。上記の態様を用いることにより、セパレータにヒューズ機能を持たせることが出来る。例えば、前記8項の態様に従って、高い融点(例えば1000℃以上)をもつ無機酸化物の粒子と低い融点(例えば200℃以下)をもつ樹脂の粒子とを混合して粒子集合体層を形成した場合、また、例えば、前記10項の態様において、正極活物質層表面には高い融点(例えば1000℃以上)をもつ無機酸化物の粒子集合体層を形成し、負極活物質層表面には低い融点(例えば200℃以下)をもつ樹脂の粒子集合体層を形成した場合には、電池が高温状態に陥ったとき樹脂粒子のみが熔融して空隙を閉塞し電流を遮断するヒューズ機能を発揮し、安全体を確保することができる。

本発明の電池は、例えば、二酸化マンガンーリチウム電池やフッ化黒鉛ーリチウム電池等の一次電池であつてもよく、また、例えば、鉛蓄電池、ニッケルーカドミウム電池や、ニッケルー水素電池等の水系電解液を使用した二次電池や、リチウムイオン二次電池等の非水系電解液を使用した二次電池であつてもよい。

本発明のケーシングとしては、アルミ、SUS、鉄、ニッケル、鍍金を施した鉄などの缶、又ラミネート、樹脂フィルムで形成されたものを挙げることができる。

本発明の電池が一次電池である場合には、正極、負極及び電解質には公知のものを用いることができる。例えば、本発明の電池が二酸化マンガンーリチウム電池である場合には、正極に二酸化マンガン、負極にリチウム金属、電解質として有機溶媒にリチウム塩を溶解させたものを用いることができる。本発明の電池がフッ化黒鉛ーリチウム電池である場合には、正極にフッ化黒鉛、負極及び電解質としては上記の二酸化マンガンーリチウム電池と同様のものを用いることができる。

本発明の電池が二次電池である場合にも、正極、負極及び電解質には公知のものを用いることができる。例えば、本発明の電池が鉛蓄電池である場合は、正極活物質に $PbO_2$ 、負極活物質に $Pb$ 、電解液には $H_2SO_4$ 水溶液を用いることができる。本発明の電池がニッケルーカドミウム電池である

場合は、正極活物質にNiOOH、負極活物質にCd、電解液にはKOHを主体としてLiOHやNaOHを添加した水溶液を用いることができる。また、本発明の電池がニッケル-水素電池である場合は、負極活物質に水素（水素吸蔵合金）を用いることができ、正極活物質および電解液にはニッケル-カドミウム電池と同様なものを用いることができる。

また、本発明の電池がリチウムイオン二次電池である場合の正極活物質、負極活物質及び電解質については下記に詳述する。尚、正極用集電体箔としては、例えば、アルミニウム、チタンおよびステンレススチール等の金属箔を用いることができ、アルミニウム箔を用いることが好ましい。負極用集電体箔としては、例えば、銅、ニッケルおよびステンレススチール等の金属箔を用いることができ、銅箔を用いることが好ましい。

リチウムイオン二次電池の場合の正極活物質としては、LiとCo、Ni、Mn、Fe等の遷移金属との複合金属酸化物、又はLiと遷移金属と非遷移金属との複合金属酸化物を用いることができる。例えば、層状構造を有し電気化学的にリチウムイオンがインターカレート（intercalate）、ディインターカレート（deintercalate）し得るリチウム複合金属酸化物等を挙げることができる。リチウム複合金属酸化物の具体例としては、日本国特開昭55-136131号公報（米国特許第4357215号に対応）に開示されているL

$\text{LiCoO}_2$ 、日本国特開平3-49155号公報に開示されている  $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_{(1-x-y)}\text{O}_2$  (但し、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ )、及び  $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$  (但し、 $0 \leq x \leq 1$ ) 等が挙げられる。

かかる化合物を得るには、水酸化リチウム、酸化リチウム、炭酸リチウム、硝酸リチウム等のリチウム化合物と金属酸化物、金属水酸化物、金属炭酸塩、金属硝酸塩等と、更に、もし望まれるならば、他の金属化合物との焼成反応により容易に得ることができる。

また、リチウムイオン二次電池の負極活物質としては、コークス、グラファイト、非晶質カーボン等の炭素質材料を用いることができ、その形状としては破砕状、鱗片状、球状いずれの形状であっても良い。上記の炭素質材料は、特に限定されるものではないが、例えば、日本国特開昭58-35881号公報(米国特許第4617243号に対応)に記載の高表面積炭素質材料、グラファイト、特開昭58-209864号公報に記載のフェノール系樹脂等の焼成炭化物、又日本国特開昭61-111907号公報(米国特許第4725422号に対応)に記載の縮合多環炭化水素系化合物の焼成炭化物等が挙げられる。

また、リチウムイオン二次電池の非水系電解液としては特に限定されないが、例えば  $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N} \cdot \text{Li}$ 、

$\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{NaClO}_4$ 、  
 $\text{NaBF}_4$ 、 $\text{NaI}$ 、 $(n\text{-Bu})_4\text{NClO}_4$ 、 $(n\text{-Bu})_4\text{NBF}_4$ 、 $\text{KPF}_6$ 等の電解質を有機溶媒に溶解して有機電解液として使用することができる。有機電解液中の電解質濃度は約0.1～2.5 mol/lであることが好ましい。

用いられる有機溶媒としては、例えば、エーテル類、ケトン類、ラクトン類、ニトリル類、アミン類、アミド類、硫黄化合物、塩素化炭化水素類、エステル類、カーボネート類、ニトロ化合物、リン酸エステル系化合物、スルホラン系化合物等を用いることができるが、これらのうちでもエーテル類、ケトン類、ニトリル類、塩素化炭化水素類、カーボネート類、スルホラン系化合物が好ましい。更に好ましくは環状カーボネート類である。これらの代表例としては、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、アニソール、モノグリム、アセトニトリル、プロピオニトリル、4-メチル-2-ペンタノン、ブチロニトリル、バレロニトリル、ベンゾニトリル、1,2-ジクロロエタン、γ-ブチロラクトン、ジメトキシエタン、メチルフォルメイト、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ビニレンカーボネート、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジメチルチオホルムアミド、スルホラン、3-メチルスルホラン、リン酸トリメチル、リン酸ト

リエチルおよびこれらの混合溶媒等をあげることができるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。

上記のリチウムイオン二次電池のような非水系電解質を用いる電池は、非水系電解質がイオン伝導性に乏しいため、正極・負極間のイオン伝導性の効率を向上させるため、従来は、一般に、図1(A)に示すような、正極集電体箔11aの両面に正極活物質が正極活物質層11bとして塗布されてなる正極11と、負極集電体箔12aの両面に負極活物質が負極活物質層12bとして塗布されてなる負極12と、正極活物質層11bと負極活物質層12bとの間に間置された樹脂フィルム製セパレータ13からなる単位電池層が多数積層又は捲回されてなる構造を有する。上記の樹脂フィルム製セパレータ13は単体で取り扱う必要性から機械的強度を持たせるために $25\mu\text{m}$ より薄くすることは困難であり、そのため、電池の単位体積あたりに収容可能な活物質の量が制限されてしまう欠点があった。上記のような構造を有する電池に、樹脂フィルム製セパレータ13のかわりに、本発明で用いる上記の多孔性セパレータを用いると電池の単位体積あたりに収容可能な活物質の量及び正極・負極間のイオン伝導性の効率が飛躍的に向上した高性能の電池を得ることができる。更に、従来、上記のような構造を有する電池においては、電池構成部材のうちで比較的高価な樹脂フィルム製セパレータを大量に使用するため、電池製造コストが高くなるという問題があ



った。しかし、本発明で用いるセパレータは非常に安価で得られるため、上記のような高性能の電池を安価で製造することができる。

本発明で用いるセパレータの製造方法は特に限定されないが、例えば図2に参照して説明する以下の方法で製造することができる。集電体箔11a上に正極活物質層11bを従来より公知の方法で形成して正極11を得、正極活物質層11bの表面に絶縁性物質粒子集合体層を形成することによってセパレータ13Aを得ることができる。具体的には、絶縁性物質粒子で正極活物質層11b表面を均一に覆ったのちロールプレスで圧着させたり、絶縁性物質粒子とバインダーとの混合物とを分散媒に分散せしめた分散液を正極活物質層11b表面に所定の厚さで均一に塗布した後、加熱して分散媒を蒸発させて除去することにより、絶縁性物質粒子集合体層を正極活物質上に形成することによりセパレータ13Aを得ることができる。上記の分散液を用いる方法の場合、用いる分散媒は絶縁性物質粒子を溶解せず、バインダーを溶解し、適度な温度で加熱することにより溶解するものであれば特に限定されず、例えば、酢酸エチル、エチレングリコールモノエチルエーテル（2-エトキシエタノール）、1-メチル-2-ピロリドン（NMP）、N,N-ジメチルホルムアミド（DMF）、ジメチルスルホキシド（DMSO）、テトラヒドロフラン（THF）及び水等を用いることができる。また、

## 23

加熱による分散媒の除去は、絶縁性物質粒子が変形、又は融解しない程度の温度、時間で行えば良く、一般には、50～200℃で5～30分行う。また、分散液中の固形分（絶縁性物質粒子）濃度は特に限定されないが、40～60重量%の範囲であることが好ましい。

このような方法を用いることにより、各絶縁性物質粒子はセパレータ形成前後で形状等変化するのではなく、例えば粒子に熱をかけて粒子同士を融着させる（焼結）するような方法とは基本的に異なっており、本発明においては、粒子集合体中の粒子は粒子同士が融着したり、化学結合を形成しておらず、各粒子はあくまで原形を保っている。

図2に示すような単位電池層を用いて本発明の電池を作成する際には、例えば、この単位電池層をその負極側が外側になるよう捲回するか、複数の単位電池層をセパレータ13Aを介して正極11と負極12とが対向するように積層することにより、セパレータ13Aが正極11と負極12の間に、セパレータ13Aの両側表面が正極活物質層11b及び負極活物質層12bにそれぞれ面するように配置することが出来る。

図2に示すセパレータ13Aのように、電極活物質層表面に一体化した形で直接形成されたセパレータは、既に述べたように、単体で取り扱う必要がないため、絶縁性物質粒子の粒径に応じ、所定の空孔率が確保でき且つ正極と負極の活物

質間に短絡が生じない範囲で薄くすることができる。例えば、絶縁性物質粒子として平均粒径 $1\mu\text{m}$ 以下のものを使用すれば、セパレータ13Aの厚さを $5\sim 10\mu\text{m}$ とし、空孔率を60%程度とすることができる。

さらに、このようなセパレータ13Aは粒子とバインダーによって結合された粒子からなるため、フレキシビリティが高いので、電極活物質表面に一体化した形で直接形成されていることから、セパレータが電極上でずれることはなく、電池生産工程において非常に有利である。このように高いフレキシビリティは、例えば粒子を焼結してセパレータを形成したような場合には得にくいものである。

次に、本発明の電池の具体的構成を説明するために、図2～図6に参照して、種々の実施態様を説明する。

上記した図2では、正極集電体箔11aの両側の2つの正極活物質層11b、11bの両表面にセパレータ13Aを一体化させて形成したが、図3に示すように、負極集電体箔12aの両側の2つの負極活物質層12b、12bの両表面にセパレータ13Bを一体化させて形成してもよい。

また、図4に示すように、正極11の片側の活物質層11b表面に一体化させてセパレータ13Aを形成し、負極12の片側の活物質層12b表面に一体化させてセパレータ13Bを形成させ、セパレータ13Aを介して正極活物質層11bと負極活物質層12bを対向させて単位電池層1を形成し

てもよい。

さらに、図5に示すように、正極11の両側の2つの活物質層11b、11bの両表面に一体化させてセパレータ13A、13Aをそれぞれ形成し、又、負極12の両側の2つの活物質層12b、12bの両表面に一体化させてセパレータ13B、13Bをそれぞれ形成して、これらのセパレータ13A及び13Bの両者を介して正極活物質層11bと負極活物質層12bを対向させて電池層1を形成してもよい。この際、正極11の両側の活物質層11b、11bの両表面にそれぞれ形成されたセパレータ13A、13Aは同じであっても異なってもよく、負極12の両側の活物質層12b、12bの両表面にそれぞれ形成されたセパレータ13B、13Bは同じであっても異なってもよい。また、この図5に示すような構造を持つ単位電池層を用いた電池では、セパレータ13A、13Bのいずれかにピンホール（セパレータの略厚み方向に貫通する孔）が生じた場合でも、2つのセパレータ13A、13Bが重ね合わさっていることによりピンホール同士が重なる確率がほとんどなくなるため、相対向する正極活物質層11aと負極活物質層11bとの短絡を防ぐことができる。

また、本発明においては、セパレータが図6に示すセパレータ13Cのように、正極活物質層11bの表面及び負極活物質層12bの表面の両方に一体化された形で形成されてい

てもよい。このセパレータ13Cの製法としては、絶縁性物質粒子とバインダーとの混合物とを分散媒に分散せしめた分散液を一方の電極の活物質層表面に塗布した後、その表面上に直ちに他方の電極を両電極活物質層が上記の分散液を介して対向するように重ねあわせた後、加熱して分散媒を蒸発させることにより両電極を貼り合わせるという方法、また、少なくとも一方の電極の活物質層表面に上記の分散液塗布後、乾燥させてセパレータ層を形成した後、他方の電極を両電極の活物質層が、このセパレータ層を介して対向するように重ね合わせた後、バインダーが熔融する程度の温度でホットプレスして貼り合わせるという方法、或いは、少なくとも一方の電極の活物質層表面に上記の分散液を塗布後、乾燥させてセパレータ層を形成した後、セパレータ層上にバインダーを溶解する溶媒を塗布し、他方の電極を両極の活物質層がこのセパレータ層を介して対向するよう重ね合わせた後、プレスおよび乾燥して貼り合わせるという方法等が挙げられる。

また本発明の電池においては、正極、負極及びセパレータからなる単位電池層は、図2～図6に示すように複数の正極活物質層及び複数の負極活物質層からなる構造の単位電池層であってもよく、また、実施例において参照する図7(a)～7(c)に示すような1つの正極活物質層と負極活物質層からなる構造の単位電池層であってもよく、またそれらが積層されたり、捲回された構造であってもよい。

尚、本発明の電池の製造方法に関しては特に限定はないが、その好ましい1つの方法として、次の方法を挙げることができる。

(1) 正極活物質層を含む正極及び負極活物質層を含む負極をそれぞれ提供し、

(2) 絶縁性物質粒子と該粒子のためのバインダーとの混合物を分散媒に分散せしめた分散液を、該正極活物質層および該負極活物質層よりなる群から選ばれる少なくとも1つの活物質層の表面に塗布し、

(3) 該少なくとも1つの活物質層の表面に塗布した分散液の分散媒を蒸発させることにより除去して、該粒子同士がバインダーによって結合されてなる該粒子の集合体層を形成し、それにより、該少なくとも1つの活物質層の表面に一体化され且つその絶縁性物質粒子集合体層中に3次元網目空隙構造を有してなる多孔性セパレータを形成し、

(4) このようにして得られた少なくともどちらか一方の活物質層表面に該多孔性セパレータを形成させてなる該正極及び該負極を、ケーシングに収容し、その際、該多孔性セパレータを挟んで該正極活物質層及び該負極活物質層を対向させ、且つケーシング内の電解質と共働可能になるように配設する、

ことを特徴とする電池の製造方法。

### 発明を実施するための最良の形態

以下、次の実施例を参照し、本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらによって何ら限定されるものではない。

#### 実施例 1

図 7 (a) に示すような構造を有する実験用小スケールセルにより、本発明の電池の充放電特性を調べた。

シート状の電極を以下のようにして製造した。

正極：正極活物質として  $\text{LiCoO}_2$ 、フィラーとして

リン片状グラファイトおよびアセチレンブラック及びバインダーとしてフッ素ゴム〔フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとテトラフルオロエチレンとの共重合体；商品名ミラフロン、日本国旭化成工業（株）製〕を、 $\text{LiCoO}_2$ ：リン片状グラファイト：アセチレンブラック：フッ素ゴム＝100：2.5：2.5：1.96の重量比で酢酸エチルとエチルセロソルブの体積比1：3の混合溶媒中で混合してスラリーを得、これを厚さ15  $\mu\text{m}$ のアルミニウム箔11a（集電体箔）の片面に塗布後乾燥して、カレンダーロールにてプレスを施して厚さ88  $\mu\text{m}$ の正極活物質層を形成することにより作製した。

負極：負極活物質としてニードルコークス、分散剤としてカルボキシメチルセルロース、バインダーとしてラテックス（スチレンーブタジエン共重合体ラテックス）を、ニードルコークス：カルボキシメチルセルロース：ラテックス＝100：0.8：2.0の重量比で精製水中で混合してスラリーを得、これを厚さ18 $\mu$ mの銅箔12a（集電体箔）の片面に塗布後乾燥し、カレンダーロールにてプレスを施して厚さ124 $\mu$ mの負極活物質層を形成することにより製造した。

次に、絶縁体粒子の集合体の使用材料およびその作製方法は以下に示すとおりである。

〔使用材料〕

絶縁性物質粒子：平均粒径0.5 $\mu$ mの $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、

バインダー：フッ素ゴム〔商品名ミラフロン、

旭化成工業（株）製〕

溶媒：酢酸エチルとエチルセロソルブの体積比1：3の

混合溶媒

上記のミラフロンを酢酸エチルとエチルセロソルブの混合溶媒に溶解させて4.3wt%のミラフロン溶液を調整し、このミラフロン溶液に $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉体を混合して固形分率45.3wt%のスラリーを得た。



このスラリーをドクターブレードを用いて上記正極の活物質上に所定の厚みで均一に塗布後、120℃のオーブン中で15分間乾燥することにより固定された $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子集合体からなるセパレータ13Aを得た。このセパレータ13Aの空孔率は52%であった。この空孔率は、上記と同様のセパレータをアルミニウム箔製の皿上に形成させた後、アルミニウム箔製の皿から剥がして（株）日本国島津製作所製の水銀ボロシメーターにより測定した。

上記のセパレータ13Aが固定された正極11を、1.5 cm × 1.0 cmのサイズに加工した。負極12については1.55 cm × 1.05 cmのサイズになるように加工した。

次に、上記の正極と負極をセパレータ13Aを介して対向させて配置し、図7(a)に示す構造を有するサンプルを作製した（実施例1-A）。このときのセパレータの厚みは25  $\mu\text{m}$ であった。

更に、負極活物質上にもセパレータ13Aを施した以外は上記（実施例1-A）と同様にして図7(b)に示す構造を有するサンプルを作製した（実施例1-B）。このときのセパレータ13Aの厚みは正極側と負極側をあわせて50  $\mu\text{m}$ であった。これらを、プロピレンカーボネート（PC）、エチレンカーボネート（EC）および $\gamma$ -ブチロラクトン（ $\gamma$ -BL）の体積比1:1:2の混合溶媒に $\text{LiBF}_4$ を1.

0 m o l / l 溶解させた電解液中で下記の条件により充放電させた。

〔充放電条件〕

温度：25℃

第1サイクル

充電：1. 0 mA / cm<sup>2</sup>で8時間充電し、電圧を4.2 Vとする。

放電：1. 0 mA / cm<sup>2</sup> (1 / 3 C相当) で電圧が2.7 Vとなるまで放電を行う。

第2～15サイクル

充電：1. 0 mA / cm<sup>2</sup>で6時間充電し、電圧を4.2 Vとする。

放電：1. 0 mA / cm<sup>2</sup> (1 / 3 C相当) で電圧が2.7 Vとなるまで放電を行う。

第16、17サイクル

充電：第2～15サイクルに同じ

放電：3. 0 mA / cm<sup>2</sup> (1. 0 C相当) で電圧が2.7 Vとなるまで放電を行う。

第18サイクル

充電：第2～15サイクルに同じ

放電：第2～15サイクルに同じ

第19サイクル

充電：第2～15サイクルに同じ

放電：6.0 mA/cm<sup>2</sup> (2.0 C相当) で電圧が2.7 Vとなるまで放電を行う。

それぞれのサンプルに関して、15サイクル目と16サイクル目の放電容量変化率、及び18サイクル目と19サイクル目の放電容量変化率を求めた。結果を表1に示す。

#### 比較例 1

実施例1と実質的に同様な方法で作成した正極と負極をそれぞれ1.5 cm×1.0 cm、1.55 cm×1.05 cmのなるように加工し、暑さ25 μm及び空孔率48%のポリエチレン (PE) 微多孔膜からなセパレータを用いて作成した図1 (B) に示す構造を有するサンプルを作成 (比較例1-A)、更に厚さ34 μm及び空孔率63%のポリエチレン微多孔膜からなるセパレータを用いた以外は上記サンプルと同様にしてサンプルを作成した [(比較例 (1-B)) ]。なお、PE微多孔膜の空孔率は、空孔容積/多孔膜容積×100 (ただし、空孔容積=含水重量-絶乾重量) より求めた。実施例1と同電解液中かつ同充放電条件条件により充放電させた。15サイクル目と16サイクル目の放電容量変化率、及び18サイクル目と19サイクル目の放電容量変化率を求めた。結果を表1に示す。

表 1

	15サイクル目 1/3C放電 容量 $E_{15}$ mAh	16サイクル目 1.0C放電 容量 $E_{16}$ mAh	15→16サイ クル 容量変化率 %	18サイクル目 1/3C放電 容量 $E_{18}$ mAh	19サイクル目 2.0C放電 容量 $E_{19}$ mAh	18→19サイ クル 容量変化率 %
実施例 1-A	4.326	4.017	-7.1	4.311	2.354	-45.4
実施例 1-B	4.342	4.076	-6.1	4.303	1.553	-63.9
比較例 1-A	4.350	3.959	-9.0	4.337	1.341	-69.1
比較例 1-B	4.383	4.058	-7.4	4.364	1.502	-65.6

$$n \text{ サイクル目} \rightarrow (n-1) \text{ サイクル目の容量変化率} \% : [E_n - E_{(n-1)}] / E_{(n-1)} \times 100$$

## 34

この表に示すように、セパレータの膜厚が同等である実施例 1-A と比較例 1-A を比較した場合、放電の電流密度を 1/3 C から 2.0 C に変化させた 18 → 19 サイクルの放電容量変化率は実施例 1 が著しく小さくなった。これは、本発明における絶縁性物質粒子の集合体からなるセパレータと、従来のポリエチレン製微多孔膜からなるセパレータとにおける、セパレータ中の空孔の大きさや分布状態が異なることに起因して、本発明のセパレータ中のイオン伝導性が向上して、高い電流密度での放電特性が向上したものと推定される。このことは、比較例 1-A および 1-B よりもセパレータの膜厚がはるかに厚い実施例 1-B が前者 2 例と同等以上の放電特性を示していることから裏付けられる。

また、実施例 1-A と比較例 1-B を比較した場合、放電の電流密度を 1/3 C から 2.0 C に変化させた 18 → 19 サイクルの放電容量変化率は、セパレータの空孔率は低いが、膜厚の薄い実施例 1-A が著しく小さくなった。これは、本発明のセパレータにおいて空孔率は低くても膜厚が薄くなっていることにより、セパレータ中のイオン伝導性が向上して、高い電流密度での放電特性が向上したものと推定される。

実施例 2

実施例 1 と同様に、実験用の小スケールセルにより本発明の電池の充放電特性を調べた。

まず、電極はシート状で以下のものを用意した。

## 〔電極〕

正極：LiCoO<sub>2</sub>を正極活物質、リン片状グラファイトおよびアセチレンブラックをフィラー、フッ素ゴムをバインダーとし、LiCoO<sub>2</sub>：リン片状グラファイト：アセチレンブラック：フッ素ゴム＝100：2.5：2.5：1.96の重量比で酢酸エチルとエチルセロソルブの体積比1：3の混合溶媒中で混合してペーストとし、厚さ15μmのアルミニウム箔（集電体箔）上に塗布後乾燥して、プレスを施して厚さ87μmの正極活物質層を形成したもの

負極：メソフェーズピッチカーボンファイバーグラファイトおよびリン片状グラファイトを負極活物質、カルボキシメチルセルロースを分散剤、ラテックスをバインダーとし、メソフェーズカーボンファイバーグラファイト：リン片状グラファイト：カルボキシメチルセルロース：ラテックス＝90：10：1.4：1.8の重量比で精製水中で混合してペーストとし、厚さ12μmの銅箔（集電体箔）上に塗布後乾燥し、プレスを施して厚さ81μmの負極活物質層を形成したもの

次に、絶縁性物質粒子の集合体の使用材料およびその作製方法は以下に示すとおりである。

## 〔使用材料〕

絶縁性物質粒子：平均粒径  $1.0 \mu\text{m}$  の  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

バインダー：ポリフッ化ビニリデン (PVDF)

KF # 1100 [呉羽化学工業 (株) 製]

溶媒：1-メチル-2-ピロリドン (NMP)

上記の  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  粉体と PVDF 粉体を重量比 100 : 5 で粉体状態のまま混合し、それに NMP を加えてさらに混合し、固形分率 56.8 wt % のスラリーを得た。

このスラリーをドクターブレードを用いて前記電極シート上に所定の厚みで均一に塗布後、 $120^\circ\text{C}$  のオーブン中で 15 分間乾燥して、電極上に  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  粒子集合体を固定しセパレータとした。このセパレータの空孔率は 52 % であった。この空孔率は、前記セパレータを単独で形成させ、(株) 島津製作所製の水銀ポロシメーターにより測定した。

上記のシートを、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  粒子集合体塗布部分が、正極については  $1.5 \text{ cm} \times 1.0 \text{ cm}$  の面積、負極については  $1.55 \text{ cm} \times 1.05 \text{ cm}$  の面積になるように加工し、塗布部分を対向させて、図 7 (b) のようなサンプルを作製した。このときのセパレータの厚みは正極側と負極側をあわせて  $25 \mu\text{m}$  のもの (実施例 2-A) と  $10 \mu\text{m}$  (実施例 2-B) のものを用意した。

また、上記スラリーを正極上に塗布した後、直ちに負極活物質層が対向するように重ねあわせた後、加熱して溶媒を蒸

発させて貼り合わせた。これを  $1.5\text{ cm} \times 1.0\text{ cm}$  の面積になるように加工し図 7 (c) のようなサンプルを作製した (実施例 2-C)。このときのセパレータの厚みは  $25\text{ }\mu\text{m}$  であった。

これらを、エチレンカーボネート (EC) とジエチルカーボネート (DEC) の体積比 1 : 1 の混合溶媒に  $\text{LiPF}_6$  を  $1.0\text{ mol/l}$  溶解させた電解液中で下記の条件により充放電させた。

比較例 2 として、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  粒子集合体を形成させていない実施例 2-A および 2-B と同じ正極と負極をそれぞれ  $1.5\text{ cm} \times 1.0\text{ cm}$ 、 $1.55\text{ cm} \times 1.05\text{ cm}$  の面積となるように加工し、ポリエチレン (PE) 微多孔膜からなる厚さ  $25\text{ }\mu\text{m}$  のセパレータ (空孔率 36%) を挟んで両極を対向させて、図 1 (B) のようなサンプルを作製し、実施例 2 と同電解液中かつ同充放電条件により充放電させた。

なお、PE 微多孔膜の空孔率は、空孔容積 / 多孔膜容積  $\times 100$  (ただし、空孔容積 = 含水重量 - 絶乾重量) より求めた。

〔充放電条件〕

温度 :  $25^\circ\text{C}$

1 ~ 10 サイクル

充電 :  $1.0\text{ mA/cm}^2$  で 6 時間充電し、電圧を 4 .



2 V とする。

放電：1.0 mA / cm<sup>2</sup> (1 / 3 C 相当) で電圧が 2.7 V となるまで放電を行う。

1 1 サイクル

充電：1 ~ 10 サイクルに同じ

放電：3.0 mA / cm<sup>2</sup> (1.0 C 相当) で電圧が 2.7 V となるまで放電を行う。

1 2 サイクル

充電：1 ~ 10 サイクルに同じ

放電：1 ~ 10 サイクルに同じ

1 3 サイクル

充電：1 ~ 10 サイクルに同じ

放電：6.0 mA / cm<sup>2</sup> (2.0 C 相当) で電圧が 2.7 V となるまで放電を行う。

実施例 2 - A、2 - B、2 - C および比較例 2 における 10 サイクル目と 1 1 サイクル目の放電容量変化率、及び 1 2 サイクル目と 1 3 サイクル目の放電容量変化率は下記の表 2 に示す結果となった。

表 2

	10サイクル目 1/3C放電 容量E <sub>10</sub> mAh	11サイクル目 1.0C放電 容量E <sub>11</sub> mAh	10→11サイク ル 容量変化率 %	12サイクル目 1/3C放電 容量E <sub>12</sub> mAh	1サイクル目 2.0C放電 容量E <sub>13</sub> mAh	12→13サイク ル 容量変化率 %
実施例2-A	5.027	4.944	-1.7	5.002	4.695	-6.1
実施例2-B	5.031	4.977	-1.1	5.005	4.821	-3.7
実施例2-C	5.011	4.933	-1.6	4.998	4.655	-6.9
比較例2	5.025	4.925	-2.0	5.000	4.425	-11.5

$$n \text{ サイクル目} \rightarrow (n-1) \text{ サイクル目の容量変化率} \% : [E_n - E_{(n-1)}] / E_{(n-1)} \times 100$$

この表に示すように、セパレータの膜厚が同等である実施例 2-A と比較例 2 を比較した場合、放電の電流密度を 1/3 C から 2.0 C に変化させた 12 → 13 サイクルの放電容量変化率は実施例 2 が著しく小さくなった。これは、本発明における絶縁性物質粒子の集合体からなるセパレータと、従来のポリエチレン製微多孔膜からなるセパレータとにおける、セパレータ中の空孔の大きさや分布状態が異なることに起因して、本発明のセパレータ中のイオン伝導性が向上して、高い電流密度での放電特性が向上したものと推定される。

また、実施例 2-B では、セパレータの膜厚がさらに薄くなっていることにより、さらに放電特性が向上したものと推定される。

さらに、実施例 2-C では、セパレータが正極と負極の両方に固定されていても同様な性能向上を示すことが証明された。

### 実施例 3

実施例 3 として実施例 2-A と同様な実験用小スケールセルを作製し、また比較例 3 として比較例 2 と同様な実験用小スケールセルを作製し、以下の充放電条件でサイクル特性評価を行った。この実施例は本発明のセパレータが従来よりもイオン伝導性が優れていることだけでなく、耐久性も向上していることを証明するために行った。

〔充放電条件〕

## 1 サイクル

充電：1. 0 mA /  $\text{cm}^2$  で 6 時間充電し、電圧を 4. 2 V とする。

放電：1. 0 mA /  $\text{cm}^2$  (1 / 3 C 相当) で電圧が 2. 7 V となるまで放電を行う。

## 2 ～ 200 サイクル

充電：3. 0 mA /  $\text{cm}^2$  で 3 時間充電し、電圧を 4. 2 V とする。

放電：3. 0 mA /  $\text{cm}^2$  で電圧が 2. 7 V となるまで放電を行う。

2 サイクル目の放電容量に対する 200 サイクル目の放電容量維持率は、実施例 3 では 88. 8 %、比較例 3 では 83. 8 % であった。この結果が示すように、セパレータの膜厚が同等である実施例 3 と比較例 3 を比較した場合、放電容量維持率は実施例 3 が上回っている。これは、本発明における絶縁性物質粒子の集合体からなるセパレータは、従来のポリエチレン製微多孔膜からなるセパレータと比較して、耐久性が向上したことを証明している。

実施例 4

実施例 1 および 2 と同様に、実験用の小スケールセルにより本発明の電池の充放電特性を調べた。

まず、電極はシート状で実施例 2 および 3 と同じものを用意した。

次に、絶縁性物質粒子の集合体の使用材料およびその作製方法は以下に示すとおりである。

〔使用材料〕

絶縁性物質粒子： $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=29$ の分子数比の  
ゼオライト

バインダー：ポリフッ化ビニリデン（PVDF）

KF#1100〔呉羽化学工業（株）製〕

溶媒：1-メチル-2-ピロリドン（NMP）

上記のゼオライト粉体とPVDF粉体を重量比100：5で粉体状態のまま混合し、それにNMPを加えてさらに混合し、固形分率55.0wt%のスラリーを得た。

このスラリーをドクターブレードを用いて前記電極シート上に均一に塗布後、120℃のオーブン中で15分間乾燥して、電極上にゼオライト粒子集合体を固定しセパレータとした。このセパレータの空孔率は50%であった。この空孔率は、前記セパレータを単独で形成させ、（株）島津製作所製の水銀ポロシメーターにより測定した。

上記のシートを、ゼオライト粒子集合体塗布部分が、正極については1.5cm×1.0cmの面積、負極については1.55cm×1.05cmの面積になるように加工し、塗布部分を対向させて、図7（b）のようなサンプルを作製した。このセパレータの厚みは正極側と負極側をあわせて25μmであった。これを、エチレンカーボネート（EC）とジ

エチルカーボネート（DEC）の体積比1：1の混合溶媒にLiPF<sub>6</sub>を1.0mol/l溶解させた電解液中で充放電させた（実施例4）。充放電条件は実施例2と同じにした。

比較例4として、実施例2で行った比較例2を引用した。

実施例4および比較例4の10サイクル目と11サイクル目の放電容量変化率、及び12サイクル目と13サイクル目の放電容量変化率は下記の表3に示す結果となった。

表 3

	10サイクル目 1/3C放電 容量 $E_{10}$ mAh	11サイクル目 1.0C放電 容量 $E_{11}$ mAh	10→11サイク ル 容量変化率 %	12サイクル目 1/3C放電 容量 $E_{12}$ mAh	1サイクル目 2.0C放電 容量 $E_{13}$ mAh	12→13サイク ル 容量変化率 %
実施例 4	5.040	4.960	-1.6	5.009	4.771	-4.8
比較例 4	5.025	4.925	-2.0	5.000	4.425	-11.5

この表に示すように、セパレータの膜厚が同等である実施例 4 と比較例 4 を比較した場合、放電の電流密度を  $1/3\text{ C}$  から  $2.0\text{ C}$  に変化させた  $12 \rightarrow 13$  サイクルの放電容量変化率は実施例 4 が著しく小さくなった。これは、本発明のセパレータ中のイオン伝導性が向上して、高い電流密度での放電特性が向上したものと推定される。

#### 実施例 5

実施例 1、2 および 4 と同様に、実験用の小スケールセルにより本発明の電池の充放電特性を調べた。

まず、電極はシート状で実施例 2、3 および 4 と同じものを用意した。

次に、絶縁性物質粒子の集合体の使用材料およびその作製方法は以下に示すとおりである。

#### [使用材料]

絶縁性物質粒子：ポリパラフェニレンテレフタルアミド  
(アラミド)

商品名 T w a r o n [日本アラミド(株)製]

バインダー：ポリフッ化ビニリデン (P V D F)

K F # 1 1 0 0 [呉羽化学工業(株)製]

溶媒：1-メチル-2-ピロリドン (N M P)

上記のアラミド粉体と P V D F 粉体を重量比  $100:5$  で粉体状態のまま混合し、それに N M P を加えてさらに混合し、固形分率  $50.0\text{ wt}\%$  のスラリーを得た。



このスラリーをドクターブレードを用いて前記電極シート上に均一に塗布後、120℃のオーブン中で15分間乾燥して、電極上にアラミド粒子集合体を固定しセパレータとした。このセパレータの空孔率は50%であった。この空孔率は、前記セパレータを単独で形成させ、(株)島津製作所製の水銀ポロシメーターにより測定した。

上記のシートを、アラミド粒子集合体塗布部分が、正極については1.5cm×1.0cmの面積、負極については1.55cm×1.05cmの面積になるように加工し、塗布部分を対向させて、図7(b)のようなサンプルを作製した。このセパレータの厚みは正極側と負極側をあわせて25μmであった。これを、エチレンカーボネート(EC)とジエチルカーボネート(DEC)の体積比1:1の混合溶媒にLiPF<sub>6</sub>を1.0mol/l溶解させた電解液中で充放電させた(実施例5)。充放電条件は実施例2および4と同じにした。

比較例5として、実施例2で行った比較例2を引用した。

実施例5および比較例5における10サイクル目と11サイクル目の放電容量変化率、及び12サイクル目と13サイクル目の放電容量変化率は下記の表4に示す結果となった。

表 4

	10サイクル目 1/3C放電 容量 $E_{10}$ mAh	11サイクル目 1.0C放電 容量 $E_{11}$ mAh	10→11サイク ル 容量変化率 %	12サイクル目 1/3C放電 容量 $E_{12}$ mAh	1サイクル目 2.0C放電 容量 $E_{13}$ mAh	12→13サイク ル 容量変化率 %
実施例 5	5.027	4.944	-1.7	5.003	4.766	-4.7
比較例 5	5.025	4.925	-2.0	5.000	4.425	-11.5

この表に示すように、セパレータの膜厚が同等である実施例 5 と比較例 5 を比較した場合、放電の電流密度を  $1/3\text{ C}$  から  $2.0\text{ C}$  に変化させた  $12 \rightarrow 13$  サイクルの放電容量変化率は実施例 5 が著しく小さくなった。

#### 実施例 6

実施例 1、2、4 および 5 と同様に、実験用の小スケールセルにより本発明の電池の充放電特性を調べた。

まず、電極はシート状で実施例 2、3、4 および 5 と同じものを用意した。

次に、絶縁性物質粒子の集合体の使用材料およびその作製方法は以下に示すとおりである。

〔正極上塗布用の使用材料〕

絶縁性物質粒子：平均粒径  $1.0\text{ }\mu\text{m}$  の  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

バインダー：ポリフッ化ビニリデン (PVDF)

KF # 1100 [呉羽化学工業 (株) 製]

溶媒：1-メチル-2-ピロリドン (NMP)

上記の  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  粉体と PVDF 粉体を重量比 100 : 5 で粉体状態のまま混合し、それに NMP を加えてさらに混合し、固形分率 56.8 wt % のスラリーを得た。

このスラリーをドクターブレードを用いて前記正極シート上に所定の厚みで均一に塗布後、 $120^\circ\text{C}$  のオープン中で 15 分間乾燥して、電極上に  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  粒子集合体を固定しセパレータとした。このセパレータの空孔率は 52 % であっ

た。この空孔率は、前記セパレータを単独で形成させ、(株)島津製作所製の水銀ポロシメーターにより測定した。

上記のシートを、 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子集合体塗布部分が1.5 cm × 1.0 cmの面積になるように加工した。

[負極上塗布用の使用材料]

絶縁性物質粒子：ポリエチレン

バインダー：カルボキシメチルセルロース、ラテックス

溶媒：精製水

上記のカルボキシメチルセルロースを精製水に溶解させ2.0 wt %の水溶液とし、これにポリエチレン粉体を混合し、さらに4.2 wt %ラテックス水溶液を加えて混合して、重量比がポリエチレン：カルボキシメチルセルロース：ラテックス=100：1：2、固形分率45.0 wt %のスラリーを得た。

このスラリーをドクターブレードを用いて前記正極シート上に所定の厚みで均一に塗布後、100℃のオーブン中で15分間乾燥して、電極上にポリエチレン粒子集合体を固定しセパレータとした。このセパレータの空孔率は50%であった。この空孔率は、前記セパレータを単独で形成させ、(株)島津製作所製の水銀ポロシメーターにより測定した。

上記のシートを、ポリエチレン粒子集合体塗布部分が1.55 cm × 1.05 cmの面積になるように加工した。

そして、正極側と負極側の絶縁性物質粒子塗布部分を対向

させて、図7(b)のようなサンプルを作製した。このときのセパレータの厚みは正極側と負極側をあわせて $25\mu\text{m}$ であった。これを、エチレンカーボネート(EC)とジエチルカーボネート(DEC)の体積比1:1の混合溶媒に $\text{LiPF}_6$ を $1.0\text{mol/l}$ 溶解させた電解液中で下記の条件により充放電させた(実施例6)。充放電条件は実施例2、4および5と同じにした。

比較例6として、実施例2で行った比較例2を引用した。

実施例6および比較例6における10サイクル目と11サイクル目の放電容量変化率、及び12サイクル目と13サイクル目の放電容量変化率は下記の表5に示す結果となった。

表 5

	10サイクル目 1/3C放電 容量 $E_{10}$ mAh	11サイクル目 1.0C放電 容量 $E_{11}$ mAh	10→11サイク ル 容量変化率 %	12サイクル目 1/3C放電 容量 $E_{12}$ mAh	1サイクル目 2.0C放電 容量 $E_{13}$ mAh	12→13サイク ル 容量変化率 %
実施例 6	5.016	4.923	-1.9	4.998	4.732	-5.3
比較例 6	5.025	4.925	-2.0	5.000	4.425	-11.5

この表に示すように、セパレータの膜厚が同等である実施例 6 と比較例 6 を比較した場合、放電の電流密度を  $1/3\text{ C}$  から  $2.0\text{ C}$  に変化させた  $12 \rightarrow 13$  サイクルの放電容量変化率は実施例 6 が著しく小さくなった。これは、本発明のセパレータを用いることによりセパレータ中のイオン伝導性が向上したために、急速放電特性が向上したものと推定される。

また、実施例 6 のように、正極上には高い融点（この場合  $2055^{\circ}\text{C}$ ）をもつ無機酸化物の粒子層、負極上には低い融点（この場合  $140^{\circ}\text{C}$  程度）をもつの樹脂の粒子層を形成させたことにより、電池が高温状態に陥ったときに樹脂粒子のみが熔融して空孔を閉塞させて電流を遮断するヒューズ効果をもたせることができる。

#### 実施例 7

実施例 1、2、4、5 および 6 と同様に、実験用の小スケールセルにより本発明の電池の充放電特性を調べた。

まず、電極はシート状で以下のものを用意した。

#### 〔電極〕

正極： $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  を正極活物質、リン片状グラファイトをフィラー、フッ素ゴムをバインダーとし、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ：リン片状グラファイト：フッ素ゴム =  $100 : 6 : 1.96$  の重量比で酢酸エチルとエチルセロソルブの体積比  $1 : 3$  の混合溶媒中で

混合してペーストとし、厚さ $15\mu\text{m}$ のアルミニウム箔（集電体箔）上に塗布後乾燥して、プレスをして厚さ $112\mu\text{m}$ の正極活物質層を形成したもの

負極：メソフェーズピッチカーボンファイバークラフアイトおよびリン片状グラファイトを負極活物質、カルボキシメチルセルロースを分散剤、ラテックスをバインダーとし、メソフェーズカーボンファイバークラフアイト：リン片状グラファイト：カルボキシメチルセルロース：ラテックス＝ $90:10:1.4:1.8$ の重量比で精製水中で混合してペーストとし、厚さ $12\mu\text{m}$ の銅箔（集電体箔）上に塗布後乾燥し、プレスをして厚さ $8.1\mu\text{m}$ の負極活物質層を形成したもの

次に、絶縁性物質粒子の集合体の使用材料およびその作製方法は以下に示すとおりである。

〔使用材料〕

絶縁性物質粒子：平均粒径 $1.0\mu\text{m}$ の $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

バインダー：ポリフッ化ビニリデン（PVDF）

KF#1100〔呉羽化学工業（株）製〕

溶媒：1-メチル-2-ピロリドン（NMP）

上記の $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉体とPVDF粉体を重量比 $100:5$ で粉体状態のまま混合し、それにNMPを加えてさらに混



合し、固形分率 56.8 wt % のスラリーを得た。

このスラリーをドクターブレードを用いて前記電極上に所定の厚みで均一に塗布後、120℃のオーブン中で15分間乾燥して、電極上に $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子集合体を固定しセパレータとした。このセパレータの空孔率は52%であった。この空孔率は、前記セパレータを単独で形成させ、(株)島津製作所製の水銀ポロシメーターにより測定した。

上記のシートを、 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子集合体塗布部分が、正極については1.5 cm × 1.0 cmの面積、負極については1.55 cm × 1.05 cmの面積になるように加工し、塗布部分を対向させて、図7(b)のようなサンプルを作製した。このときのセパレータの厚みは正極側と負極側をあわせて25  $\mu\text{m}$ のものを用意した。これを、エチレンカーボネート(EC)とジエチルカーボネート(DEC)の体積比1:1の混合溶媒に $\text{LiPF}_6$ を1.0 mol/l溶解させた電解液中で充放電させた(実施例7)。充放電条件は実施例2、4、5および6と同じにした。

比較例7として、 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子集合体を形成させていない実施例7と同じ正極と負極をそれぞれ1.5 cm × 1.0 cm、1.55 cm × 1.05 cmの面積となるように加工し、ポリエチレン(PE)微多孔膜からなる厚さ25  $\mu\text{m}$ のセパレータ(空孔率36%)を挟んで両極を対向させて、図1(B)のようなサンプルを作製し、実施例2と同電解液

中かつ同充放電条件により充放電させた。

実施例 7 および比較例 7 における 10 サイクル目と 11 サイクル目の放電容量変化率、及び 12 サイクル目と 13 サイクル目の放電容量変化率は下記の表 6 に示す結果となった。

表 6

	10サイクル目 1/3C放電 容量 $E_{10}$ mAh	11サイクル目 1.0C放電 容量 $E_{11}$ mAh	10→11サイク ル 容量変化率 %	12サイクル目 1/3C放電 容量 $E_{12}$ mAh	1サイクル目 2.0C放電 容量 $E_{13}$ mAh	12→13サイク ル 容量変化率 %
実施例 7	4.957	4.755	-4.1	4.925	4.451	-9.6
比較例 7	4.949	4.639	-6.3	4.910	4.009	-18.4

この表に示すように、セパレータの膜厚が同等である実施例7と比較例7を比較した場合、放電の電流密度を1/3Cから2.0Cに変化させた12→13サイクルの放電容量変化率は実施例7が著しく小さくなった。これは、本発明のセパレータを用いることによりセパレータ中のイオン伝導性が向上したために、急速放電特性が向上したものと推定される。

産業上の利用可能性

本発明の電池は、安全性を損なうことなく、高い電流密度で優れた放電特性を発揮するだけでなく、従来の電池と比較して電池の単位体積あたりに収容できる活物質の量が多く、従来の電池と比較して極めて高い性能を発揮することができる。電池の性能を維持しながら小型化軽量化を達成することもできる。

請求の範囲

## 1. ケーシング、

該ケーシング内に含まれる電解質、

正極活物質層を含む正極、

負極活物質層を含む負極、及び

多孔性セパレータを包含し、

該正極、該負極及び該セパレータは、該ケーシング内に、  
該電解質と共に収容されており、

該多孔性セパレータは、該正極と該負極の間に、該多孔  
性セパレータの両側表面が該正極活物質層及び該負極活物質  
層にそれぞれ面するように配置構成されてなる電池であって、

該多孔性セパレータは、少なくとも1層の絶縁性物質粒  
子集合体層からなり、該少なくとも1層の絶縁性物質粒子集  
合体層が3次元網目空隙構造を有しており、それにより、該  
多孔性セパレータに、イオンが通過可能な孔が形成されてな  
る、

ことを特徴とする電池。

2. 該粒子集合体が、該粒子同士を結合するバインダーを含  
むことを特徴とする請求項1に記載の電池。

3. 該多孔性セパレータが該正極活物質層及び該負極活物質  
層よりなる群から選ばれる少なくとも1つの活物質層表面に

一体化された形で直接形成されていることを特徴とする請求項1又は2に記載の電池。

4. 該多孔性セパレータの空孔率が、乾燥状態で10%以上であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の電池。

5. 該多孔性セパレータが、該粒子集合体の空隙以外の要因に起因するイオン伝導性を有することを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の電池。

6. 該絶縁性物質が無機物であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の電池。

7. 該絶縁性物質が有機物であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の電池。

8. 該粒子集合体が、少なくとも2種類の異なる絶縁性物質からなることを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の電池。

9. 該多孔性セパレータが、異なる粒子集合体からそれぞれ構成される少なくとも2つの層からなることを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載の電池。

10. 該多孔性セパレータが、少なくとも1層の無機絶縁性

物質粒子集合体層よりなる第1セパレータ層及び少なくとも1層の有機絶縁性物質粒子集合体層よりなる第2セパレータ層とからなり、該第1セパレータ層が、該正極活物質層と該負極活物質層のうちの一方の活物質層の表面に一体化された形で直接形成されており、該第2セパレータ層が該正極活物質層と該負極活物質層のうちの他方の活物質層の表面に一体化された形で直接形成されていることを特徴とする請求項1～9のいずれかに記載の電池。

11. 該電解質が非水電解質であることを特徴とする請求項1～10のいずれかに記載の電池。

12. 該非水電解質がリチウムイオンを含むことを特徴とする請求項11に記載の電池。

13. 該正極活物質層がマンガン酸リチウムを含むことを特徴とする請求項11又は12に記載の電池。

14. (1) 正極活物質層を含む正極及び負極活物質層を含む負極をそれぞれ提供し、

(2) 絶縁性物質粒子と該粒子のためのバインダーとの混合物を分散媒に分散せしめた分散液を、該正極活物質層および該負極活物質層よりなる群から選ばれる少なくとも1つの活物質層の表面に塗布し、

(3) 該少なくとも1つの活物質層の表面に塗布した



分散液の分散媒を蒸発させることにより除去して、該粒子同士がバインダーによって結合されてなる該粒子の集合体層を形成し、それにより、該少なくとも1つの活物質層の表面に一体化され且つその絶縁性物質粒子集合体層中に3次元網目空隙構造を有してなる多孔性セパレータを形成し、

(4) このようにして得られた少なくともどちらか一方の活物質層表面に該多孔性セパレータを形成させてなる該正極及び該負極を、ケーシングに収容し、その際、該多孔性セパレータを挟んで該正極活物質層及び該負極活物質層を対向させ、且つケーシング内の電解質と共働可能になるように配設する、

ことを特徴とする電池の製造方法。

1/5

FIG. 1 (A) (従来技術)

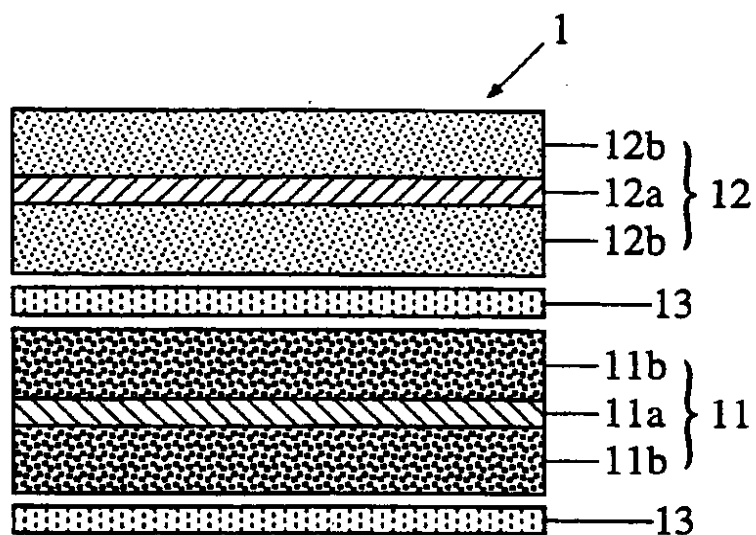
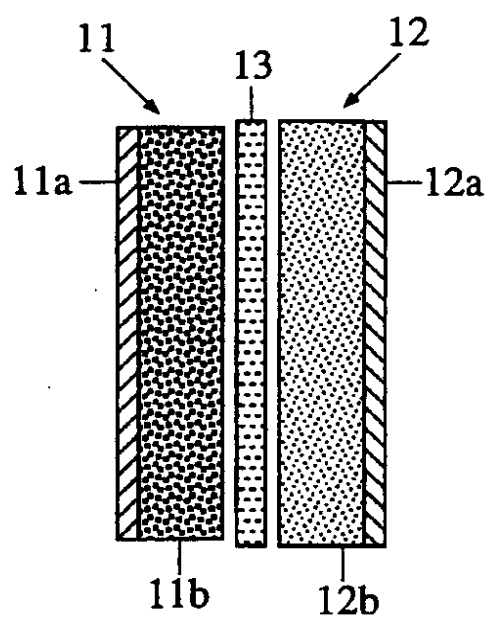


FIG. 1 (B) (従来技術)



2/5

FIG. 2

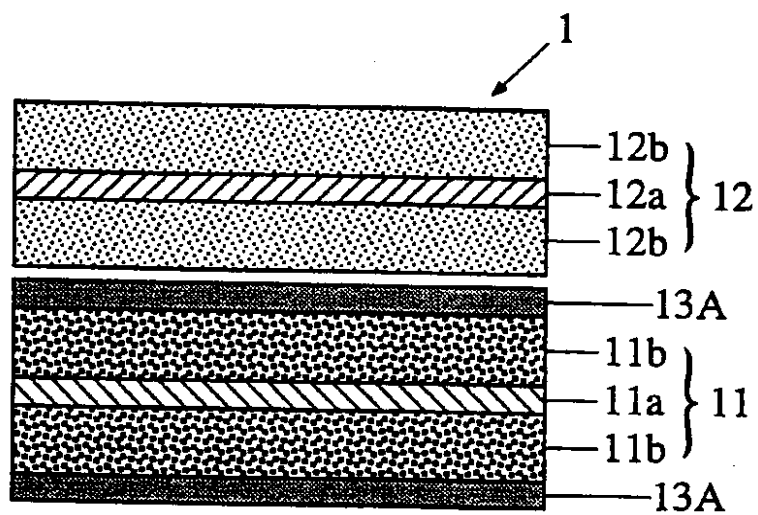
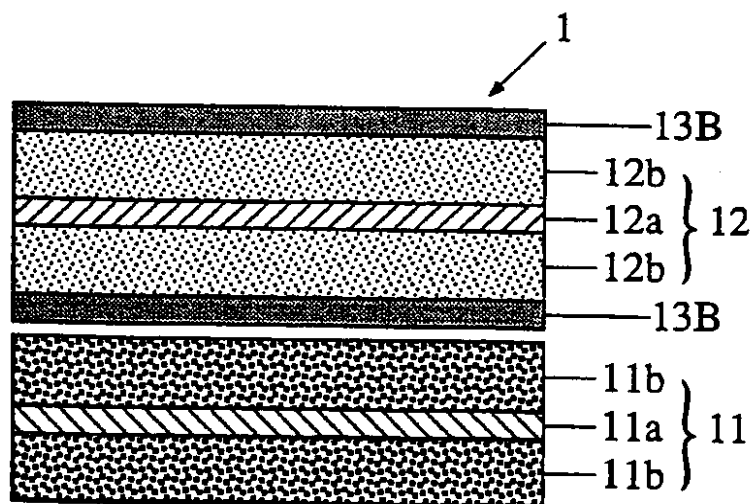


FIG. 3



3/5

FIG. 4

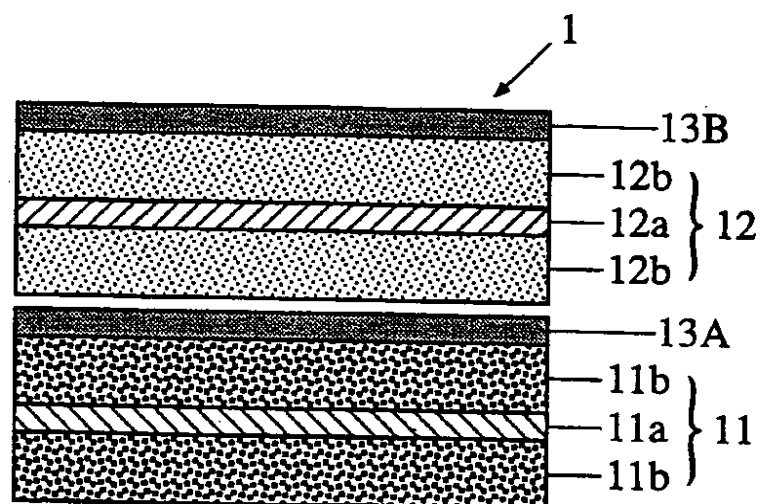
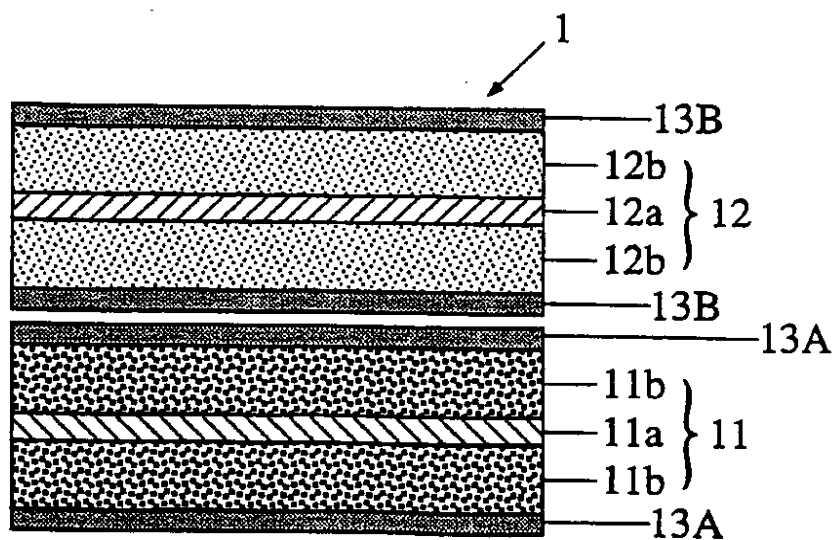


FIG. 5



4/5

FIG. 6

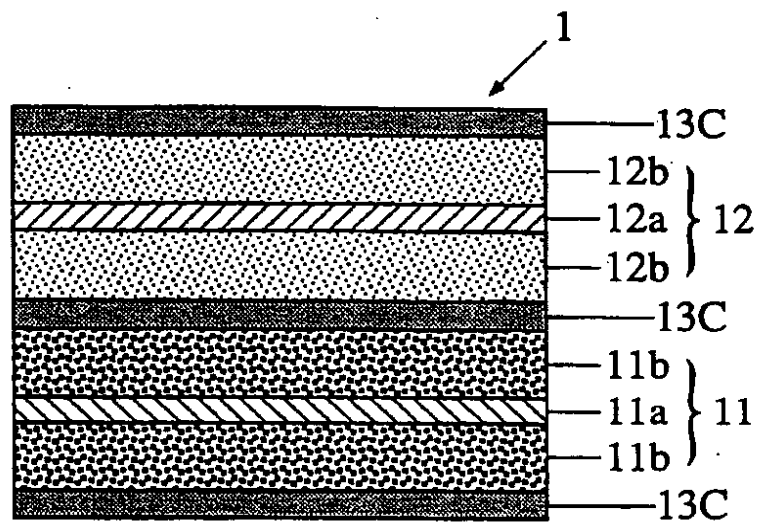
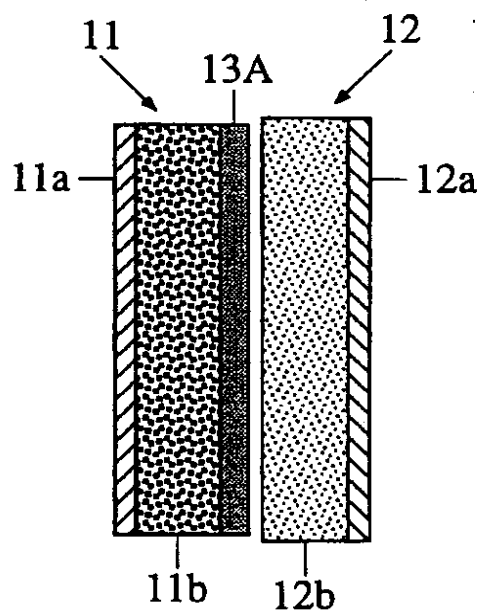


FIG. 7(a)



5/5

FIG. 7(b)

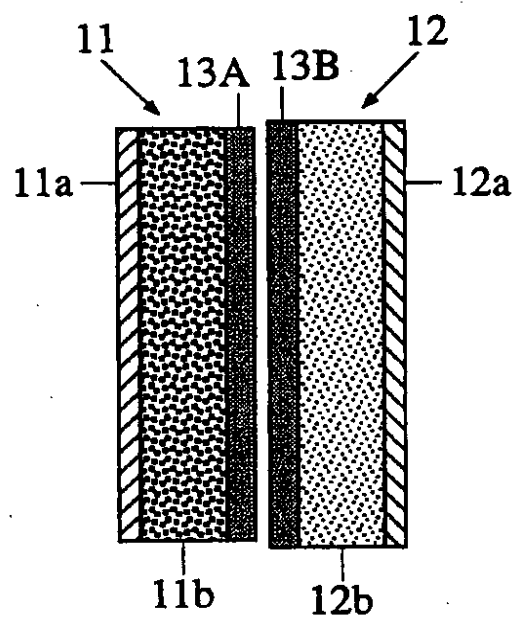


FIG. 7(c)

